

**INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS, LETRAS E CIÊNCIAS EXATAS - IBILCE
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP**

CAROLINE PEREIRA MOURA ARANHA

**CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS EXTRAÍDOS DE SEMENTES DE LARANJAS
(*Citrus sinensis*) COMO APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**

São José do Rio Preto

2011

CAROLINE PEREIRA MOURA ARANHA

**CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS EXTRAÍDOS DE SEMENTES DE LARANJAS
(*Citrus sinensis*) COMO APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**

Dissertação apresentada ao Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto, para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos (Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Alimentos).

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Neuza Jorge

São José do Rio Preto

2011

Aranha, Caroline Pereira Moura.

Caracterização dos óleos extraídos de sementes de laranjas (*Citrus sinensis*) como aproveitamento de resíduos agroindustriais / Caroline Pereira Moura Aranha. - São José do Rio Preto : [s.n.], 2011.

76 f. : il. ; 30 cm.

Orientadora: Neuza Jorge

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Óleos e gorduras. 2. Óleos vegetais. 3. Ácidos graxos. 4. Fitosteróis. 5. Tocoferóis. 6. Carotenoides. 7. Compostos fenólicos totais. I. Jorge, Neuza. II. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 664.34

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
Campus de São José do Rio Preto – UNESP

CAROLINE PEREIRA MOURA ARANHA

**CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS EXTRAÍDOS DE SEMENTES DE LARANJAS
(*Citrus sinensis*) COMO APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**

COMISSÃO JULGADORA
DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

Prof^a. Dr^a. Neuza Jorge
Presidente e Orientadora

Prof^a. Dr^a. Roseli Aparecida Ferrari
2º Examinador

Prof^a. Dr^a. Mieko Kimura
3º Examinador

São José do Rio Preto, 20 de dezembro de 2011

Dedico este trabalho aos meus pais, Moura e Francisca, meu irmão, Rodrigo e ao meu noivo, Douglas, pelo incentivo e apoio que me deram, além de nunca terem medido esforços para que eu pudesse completar mais essa jornada.

Agradecimentos

Agradeço a Deus e a Nossa Senhora Aparecida pelo dom da vida;

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Neuza Jorge pelo incentivo, pela orientação, compreensão e pelos ensinamentos que levo para minha vida pessoal e profissional;

Às Prof^{as}. Dr^{as}. Roseli e Mieko pela disposição em participar das bancas de qualificação e defesa;

Aos colegas da pós-graduação e às companheiras de jornada no laboratório, que tanto me auxiliaram;

A todos os professores, técnicos e funcionários do DETA que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho;

À Indústria Suco Cítrico Cutrale Ltda - Uchôa/SP, pela doação das sementes e fornecimento de informações necessárias para a realização deste trabalho;

Ao Senhor Silvadir e ao Gilberto, pela ajuda na coleta dos resíduos;

Aos meus pais, pela força, confiança, dedicação e ajuda que me deram em todos os momentos;

Ao Douglas pela paciência e compreensão nos meus longos períodos de ausência;

À minha família riopretense, Bárbara e Fábiana, pela companhia e amizade durante esses anos;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pela bolsa de mestrado, processo nº 555870/2010-3;

Enfim, a todas às pessoas que me apoiaram de alguma forma até hoje. A todos vocês deixo meu muito obrigada.

Resumo

Devido ao aumento da produção mundial de alimentos com consequente aumento de resíduos gerados, verifica-se a importância do desenvolvimento de pesquisas para o aproveitamento dos mesmos. Como o Brasil se destaca na produção de suco de laranja, grandes quantidades de cascas e sementes geradas são destinadas para produção de ração animal, que possui baixo valor agregado. Uma alternativa para agregar valor a estes resíduos é a utilização das sementes para a obtenção de óleo, que pode ser utilizado nas indústrias de cosméticos, alimentos e medicamentos. Por ser um campo de estudo relativamente recente, há necessidade de um maior número de pesquisas sobre os óleos vegetais que contêm substâncias biologicamente ativas. Assim, o presente trabalho teve como objetivo caracterizar sementes de quatro variedades de laranjas, da espécie *Citrus sinensis*, quanto à composição centesimal e determinar as características físico-químicas, composição em ácidos graxos, fitosteróis, tocoferóis, carotenoides totais, compostos fenólicos totais e atividade antioxidante dos óleos extraídos dessas sementes. Os resultados foram submetidos a análises de variância e as diferenças entre as médias foram testadas a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey, por meio do programa ESTAT, versão 2.0. As sementes de laranjas apresentaram teor elevado de lipídios, aproximadamente 40%, e os óleos revelaram baixo grau de degradação, por meio das análises de ácidos graxos livres e peróxidos. Os períodos de indução dos óleos das sementes de laranja foram semelhantes a óleos convencionais. Os óleos revelaram elevada porcentagem de ácidos graxos insaturados (52,34-64,98%), destacando-se como principais ácidos graxos o oleico e o linoleico. Os óleos de sementes de laranjas apresentaram importante conteúdo de fitosteróis, α -tocoferol, carotenoides totais e compostos fenólicos totais. Todos os óleos demonstraram atividade sequestradora do radical livre 2,2-difenil-1-picril-hidrazila acima de 50%.

Palavras-chave: Caracterização físico-química, ácidos graxos, fitosteróis, tocoferóis, carotenoides, compostos fenólicos totais.

Abstract

Due to increasing global food production with a consequent increase in residues generated, there is the importance of research development for the use of them. As Brazil has excelled in the production of orange juice, lots of skins and seeds are generated for the production of animal feed, which have low added value. An alternative to adding value to these residues is the use of seeds to obtain oil, which can be used in cosmetic, food and medicine. For to be a relatively recent field of study, there is a need for more research on the vegetable oils that contain biologically actives substances. Thus, this study aimed to characterize seeds of four varieties of oranges, *Citrus sinensis* species, as to determine the chemical composition and physico-chemical characteristic of fatty acids, phytosterols, tocopherols, total carotenoids, total phenolics compounds and activity antioxidant oils extracted from these seeds. The results were subjected to analysis of variance and differences between means were tested at 5% probability by Tukey test, using the ESTAT program, version 2.0. The seeds of oranges showed high level of lipids, approximately 40%, and the oils showed a low degree of degradation, through the analysis of free fatty acids and peroxides. The induction period of oils from orange seeds were similar to conventional oils. The oils showed high percentage of unsaturated (52.34 to 64.98%), standing out as the major fatty acids oleic and linoleic. The seed oils of oranges had significant content of phytosterols, α -tocopherol, total carotenoids and total phenolics compounds. All oils showed free radical scavenging activity of 2,2-diphenyl-1-picril-hydrazyl above 50%.

Keywords: Physico-chemical characterization, fatty acids, phytosterols, tocopherols, carotenoids, phenolic compounds.

Sumário

Lista de figuras	9
Lista de tabelas	10
1. Introdução	11
2. Objetivos	12
2.1. Objetivo geral	12
2.2. Objetivos específicos	12
3. Revisão da literatura	13
3.1. Laranjas	15
3.2. Óleos especiais	18
3.3. Compostos bioativos	21
3.3.1. <i>Ácidos graxos essenciais</i>	23
3.3.2. <i>Fitosteróis</i>	24
3.3.3. <i>Tocoferóis</i>	25
3.3.4. <i>Carotenoides</i>	26
3.3.5. <i>Compostos fenólicos</i>	27
3.4. Estabilidade oxidativa	28
3.5. Atividade antioxidante	30
4. Material e métodos	32
4.1. Material	32
4.1.1. <i>Preparo das matérias-primas</i>	32
4.1.2. <i>Extração dos óleos das sementes</i>	32
4.2. Métodos	32
4.2.1. <i>Composição centesimal das sementes</i>	32
4.2.2. <i>Caracterização físico-químicas dos óleos</i>	34
4.2.3. <i>Análise estatística</i>	40
5. Resultados e discussão	41
5.1. Composição centesimal das sementes	41
5.2. Caracterização dos óleos	44
6. Conclusão	60
7. Referências bibliográficas	61
Apêndices	72

Lista de figuras

Figura 1. Crescimento da área cultivada com <i>citrus</i> no mundo (em milhões de hectares)	16
Figura 2. Estrutura química dos ácidos graxos linoleico e α -linolênico	24
Figura 3. Estrutura química dos esteróis	25
Figura 4. Estrutura química do tocoferol	26
Figura 5. Estruturas químicas do β -caroteno (A) e da zeaxantina (B)	27
Figura 6. Estrutura química dos flavonoides (A) e não flavonoides (B)	28
Figura 7. Cromatogramas do perfil de ácidos graxos dos óleos das sementes das laranjas Hamlin (A), Natal (B), Pera-rio (C) e Valência (D)	53

Lista de tabelas

Tabela 1.	Produtos ou subprodutos de vários tecidos de frutos cítricos	15
Tabela 2.	Compostos bioativos e efeitos fisiológicos	23
Tabela 3.	Composição centesimal das sementes de laranjas	43
Tabela 4.	Rendimento do processo de extração das sementes de laranjas	45
Tabela 5.	Características físico-químicas dos óleos das sementes de laranjas ...	47
Tabela 6.	Perfil de ácidos graxos dos óleos das sementes de laranjas	50
Tabela 7.	Porcentagem de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados dos óleos das sementes de laranjas	51
Tabela 8.	Coeficiente de correlação entre índice de refração (IR), índice de iodo (II) e ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados ...	52
Tabela 9.	Teores de fitosteróis dos óleos das sementes de laranjas	54
Tabela 10.	Quantidade de α -tocoferol nos óleos das sementes de laranjas	56
Tabela 11.	Carotenoides totais dos óleos das sementes de laranjas	56
Tabela 12.	Compostos fenólicos totais dos óleos das sementes de laranjas	57
Tabela 13.	Atividade antioxidante, EC_{50} e eficiência antirradical dos óleos das sementes de laranjas	58

1. Introdução

Existe uma preocupação mundial no aproveitamento dos resíduos industriais, que são definidos como parte da matéria-prima não utilizada ou rejeitada no processamento do produto principal. Entre as principais indústrias com alto potencial de geração de resíduos, destacam-se as indústrias de sucos e polpas de frutos, onde o bagaço, as cascas e as sementes obtidos como resíduos da extração de sucos e polpas são descartados. Estes podem ser ricos em nutrientes, processados e incorporados na alimentação.

O Brasil é rico em espécies frutíferas de grande potencial agroindustrial. Dentre elas, as laranjas apresentam elevado consumo principalmente na forma de produtos industrializados, como por exemplo, o suco. Conseqüentemente, um grande volume de resíduos deste fruto é gerado pela agroindústria, onde na maioria das vezes, tem seu uso limitado somente para a indústria de rações animais. Entretanto, estes resíduos podem apresentar elevado potencial de melhor aproveitamento, pois além de possuírem açúcares, vitaminas e sais minerais, são ricos em fibras, óleos e outros compostos com propriedades funcionais. A investigação de óleos especiais presentes na dieta e seu papel na qualidade do alimento e na saúde do consumidor é uma área de pesquisa emergente ainda pouco explorada no Brasil.

A importância de se aprofundar em estudos relacionados aos resíduos industriais como fonte de substâncias bioativas, está relacionada à valorização destas matérias-primas e de seus resíduos para obtenção de novos produtos de alto valor agregado. A laranja é amplamente processada por indústrias regionais, porém, o aproveitamento destes resíduos, praticamente não agrega valor aos mesmos. O destino dos resíduos à produção de óleos especiais de alta qualidade, nas indústrias de alimentos e farmacêutica, pode ampliar a disponibilidade de produtos, para cobrir as necessidades emergentes de novas fontes de óleos. Além disso, favorecerá também um melhor aproveitamento destes frutos e o uso racional e eficiente dos resíduos gerados pela indústria, evitando, assim, seu desperdício.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

O presente estudo teve como objetivo principal caracterizar os óleos extraídos de sementes de laranjas como aproveitamento de resíduos agroindustriais.

2.2. Objetivos específicos

Caracterizar as sementes das laranjas, variedades Hamlin, Natal, Pera-rio e Valência, quanto à sua composição centesimal: umidade, lipídios, proteínas, cinzas, fibra alimentar e carboidratos.

Caracterizar os óleos extraídos das sementes quanto às propriedades físico-químicas, como ácidos graxos livres, índices de acidez, peróxidos, refração, iodo, saponificação, matéria insaponificável e estabilidade oxidativa.

Avaliar os óleos extraídos destas sementes para conhecer os teores de ácidos graxos, fitosteróis, tocoferóis, carotenoides totais e compostos fenólicos totais, bem como a atividade antioxidante, para aplicação destes óleos especiais como alimentos funcionais.

3. Revisão da literatura

A crescente preocupação com o meio ambiente vem mobilizando vários segmentos do mercado. Inúmeros órgãos governamentais e indústrias estão se preparando para aplicar uma política ambiental que diminua os impactos negativos na natureza. Muito se fala em Gestão Ambiental e certificação da ISO 14000, conjunto de normas que visa o desenvolvimento de atividades dos mais diversos segmentos, sem transgredir as leis ambientais vigentes. Enfim, no século 21 as pessoas estão preocupadas principalmente com o meio ambiente e a sustentabilidade do planeta.

Segundo Demajorovic (1995), resíduos sólidos diferenciam-se do termo lixo porque, enquanto este último não possui nenhum tipo de valor, já que é aquilo que deve apenas ser descartado, aqueles possuem valor econômico agregado, por possibilitarem reaproveitamento no próprio processo produtivo.

De acordo com Lima e Marcellini (2006), os resíduos agrícolas constituem a maior parte da produção de resíduos de biomassa e são importantes fontes de energia tanto para o consumo doméstico como para o industrial. São utilizados como combustível, mas uma grande quantidade é queimada no campo, promovendo problemas ambientais. Existe também a possibilidade da utilização e aplicação desses resíduos na produção de alimentos que possam ser incluídos na alimentação humana, já que os resíduos agroindustriais muitas vezes possuem alto teor de proteínas, carboidratos, lipídios, fibras, flavonoides e antioxidantes. Quando empregada uma tecnologia adequada, este material pode ser convertido em produtos comerciais ou matérias-primas para processos secundários. Portanto, com a escassez de produtos de baixo custo e alto valor nutritivo, pesquisadores buscam novas fontes nutricionais que atendam as questões financeiras e nutricionais (LAUFENBERG et al., 2003).

Os resíduos gerados pelo processamento de frutos para a produção de sucos concentrados, sucos naturais, polpas, doces e extratos, representam aproximadamente 45% do peso do fruto, os quais geram problemas ambientais e econômicos. Com intuito de agregar valor a esses resíduos e minimizar os impactos ambientais, torna-se indispensável a utilização desses subprodutos, os quais apresentam grande potencial para serem utilizados nas indústrias farmacêutica,

alimentícia e de cosmético (KOBORI; JORGE, 2005; MALACRIDA et al., 2007; MENDONÇA et al., 2006; SCHIEBER; STINTZING; CARLE, 2001).

Produzindo 140 milhões de toneladas de alimentos por ano, o Brasil é considerado um dos maiores exportadores de produtos agrícolas do mundo, se destacando como o terceiro produtor mundial de frutos, com cerca de 33 milhões de toneladas/ano. Apesar destes dados, parece ser um dos países latinos com maior cultura para o desperdício, pois recursos naturais e alimentos são literalmente jogados no lixo, sem possibilidade de retorno (GODIM et al., 2005).

Como consequência, gera-se elevada quantidade de resíduos, como cascas, sementes e bagaços, os quais estão propensos à degradação microbiológica, restringindo uma exploração futura. Por outro lado, os custos de secagem, armazenamento e transporte destes subprodutos também são fatores economicamente limitantes (SCHIEBER; STINTZING; CARLE, 2001).

Paralelamente ao segmento de frutos frescos, a produção de sucos naturais vem aumentando, dado a busca cada vez maior do consumo de produtos voltados para uma melhor qualidade de vida, na qual a laranja se destaca com significativa participação. No plano internacional somente para o suco concentrado de laranja, o consumo é estimado em 40 bilhões litros/ano, sendo o Brasil o maior produtor (EMBRAPA, 2010).

O aumento da produção de sucos naturais gera uma grande quantidade de resíduos que são, em grande parte, utilizados para produção de ração animal. O beneficiamento destes resíduos gera subprodutos de alto valor agregado nos ramos alimentícios, químicos e cosméticos (EMBRAPA, 2010).

As indústrias de suco de certos frutos, como a laranja, cultivada em grande escala, em quase todo o território brasileiro, geram grandes quantidades de resíduos, cascas e sementes, provenientes do esmagamento de toneladas de frutos para a obtenção de suco. Estes resíduos atualmente são aproveitados por produtores rurais na suplementação da alimentação animal ou descartados no meio ambiente, causando problemas ambientais. Como este volume representa inúmeras toneladas, agregar valor a estes subprodutos é de interesse econômico, científico e tecnológico.

Após a extração de suco dos frutos cítricos obtém o resíduo do processamento, composto por cascas (flavedo e albedo), polpa residual (núcleo de

suco e membranas) e sementes. Os tecidos dos frutos cítricos, individualmente ou em diversas combinações, produzem vários produtos ou subprodutos, como demonstrado na Tabela 1.

Tabela 1. Produtos ou subprodutos de vários tecidos de frutos cítricos.

Cascas	Constituídas de flavedo (epicarpo) e albedo (mesocarpo). Albedo utilizado na extração de pectina. Flavedo e albedo são utilizados para a obtenção de óleo essencial, alimentos e suplementos alimentares e ração animal.
Polpa	Usada principalmente para a produção de suco natural.
Polpa residual	Usada para a produção de alimentos e suplementos alimentares e para produção de ração animal a partir da combinação com os resíduos da casca.
Sementes	Utilizadas na extração de óleos e ração humana.

Fonte: Bampidis e Robinson (2006).

As cascas de laranja, que são bastante utilizadas, contêm princípios ativos de amplo uso como inseticida, aromático e farmacêutico. As cascas são constituídas basicamente por compostos bioativos como limonoides e as sementes podem ser boas fontes de óleo o que pode garantir a utilização destes subprodutos para fins específicos nas indústria de alimentos, cosmética e farmacêutica (MORAES et al., 2009).

Os resíduos gerados do partir do processamento do suco de laranja representam cerca de 45% do peso do fruto. Uma indústria de processamento de suco de laranja utiliza em média 20 toneladas de laranjas por dia o que ao final do dia representa 9 toneladas de resíduos tais como, cascas, bagaços e sementes (NEVES et al., 2010).

3.1. Laranjas

Registros apontam que a laranja é originária do sul asiático, provavelmente da China, por volta de 4000 anos atrás. Os comércios entre as nações e as guerras ajudaram a expandir o cultivo dos *citrus*, de modo que, na Idade Média, a laranja foi levada pelos árabes para a Europa. Nos anos de 1500, na expedição de Cristóvão Colombo, mudas de frutos cítricos foram trazidas para o continente americano.

Introduzidas no Brasil logo no início da colonização, a laranja encontrou no país melhores condições para vegetar e produzir do que nas próprias regiões de origem, expandindo-se por todo o território nacional (NEVES et al., 2010).

A citricultura tem grande potencial de crescimento, sendo um dos setores agrícolas de maior competitividade entre os países com clima tropical e subtropical. Mundialmente são produzidos cerca de 105 milhões de toneladas de frutos cítricos por ano (HERNÁNDEZ-MONTOYA; MONTES-MORÁN; ELIZALDE-GONZÁLEZ, 2009; NIU et al., 2008).

No período de 1978 a 2009, a área plantada de *citrus* no mundo chegou em aproximadamente 7,62 milhões de hectares, como demonstrada na Figura 1. Entre os frutos cítricos, a área plantada de laranja representava cerca de 55% do total, o que consolida essa cultura como a principal na citricultura (NEVES et al., 2010).

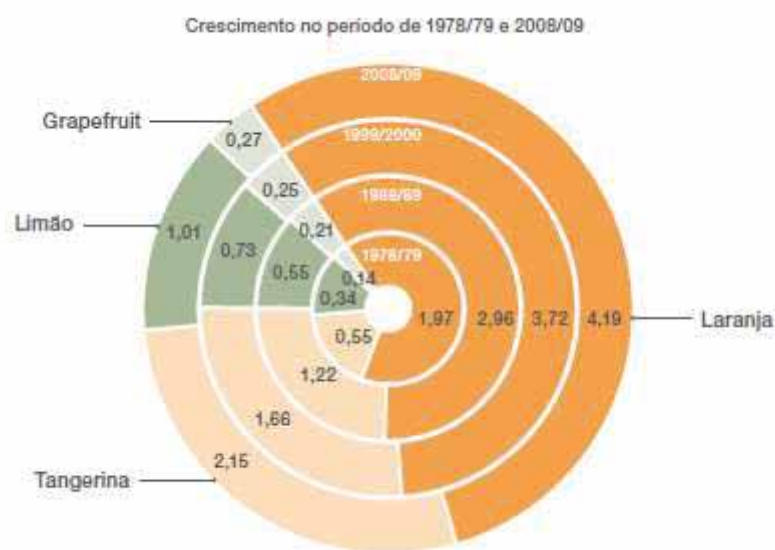


Figura 1. Crescimento da área cultivada com *citrus* no mundo (em milhões de hectares).

Fonte: Neves et al. (2010).

Em relação à produção de laranjas, o Brasil é o maior produtor, seguido pelos Estados Unidos. Cerca de 40% da produção mundial de laranja e seus derivados são produzidos pelas regiões de São Paulo e Flórida. Em âmbito nacional, o estado de São Paulo é responsável por aproximadamente 80% da produção de laranja. A grande maioria das laranjas produzidas no estado de São Paulo é utilizada para a extração de suco, e são denominadas de laranjas-doces (*Citrus sinensis*). O

suco de laranja originário do Brasil é conhecido por sua elevada qualidade, sendo que 98% da produção de suco de laranja são exportados (FAO, 2010; NEVES et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2006).

As laranjas doces da variedade Hamlin, Natal, Pera-rio e Valência pertencem à espécie *Citrus sinensis* (L.) Osbeck que se caracterizam principalmente pelo seu sabor adocicado. As flores e frutos dessas laranjeiras são menores, a casca mais fina devido ao albedo pouco desenvolvido. As laranjas-doces são mais utilizadas para industrialização de sucos e consumo *in natura* (KOLLER, 2006).

Os frutos da variedade Hamlin são ligeiramente ovais, com peso médio de 130 g, casca lisa e delgada com coloração da casca e polpa laranja-pálido, apresentam em média quatro sementes por fruto. O suco apresenta bom equilíbrio entre os teores de açúcares totais e acidez total. No estado de São Paulo, a colheita é realizada entre os meses de abril e meados de julho (LADANIYA, 2008a).

As laranjeiras da variedade Natal são de boa produtividade e seus frutos têm excelente qualidade para extração de suco, com aproximadamente 50%. Os frutos da variedade Natal são ovais com casca ligeiramente grossa e com peso médio de 140 g. Cada fruto contém em média três a quatro sementes. No estado de São Paulo, a colheita é realizada entre os meses de agosto e janeiro (GONDIM, RTZINGER, CUNHA, 2001; TAZIMA et al., 2009).

Dentre as variedades de laranja comerciais, a Pera-rio é a mais importante no Brasil, tanto para o processamento de suco quanto para o consumo *in natura*. Os frutos apresentam maior tamanho em altura (forma oblonga), com peso médio de 150 g, a casca é lisa, delgada e de cor laranja, apresenta alto teor de suco, menos saboroso do que o da laranja Valência, devido à menor quantidade de açúcares totais e acidez, os frutos apresentam em média quatro sementes por unidade. No estado de São Paulo a época de colheita vai de julho a meados de novembro (KOLLER, 2006).

As laranjas da variedade Valência são cultivares de grande importância econômica devido à alta produtividade e qualidade dos frutos, sendo cultivadas nas principais regiões produtoras de *citrus* do mundo. Essa variedade apresenta maturação tardia dos frutos e pode ser destinada tanto para o mercado interno como para o externo, atendendo ao consumo do fruto *in natura* e ao processamento industrial (TAZIMA et al., 2008).

Os frutos da variedade Valência apresentam forma esférica, casca fina e levemente rugosa, com casca e polpa de coloração laranja. Apresentam alta porcentagem de suco e boa relação entre açúcares totais e acidez total, o peso médio do fruto é entre 150-170 g, produzindo em média seis sementes por fruto. A colheita desse fruto, no estado de São Paulo, é realizada nos meados de agosto a dezembro (KOLLER, 2006).

Em estudo realizado com casca de laranja Valência, foi observado que a fração volátil da casca de laranja teve o maior potencial antioxidante. Os principais compostos com potencial antioxidante encontrados na casca de laranja foram os compostos fenólicos, carotenoides, flavonoides e ácido ascórbico (GUIMARÃES et al., 2009).

Os alimentos de origem vegetal constituem umas das principais fontes de compostos biologicamente ativos e de ácidos graxos poli-insaturados, o que tem acarretado em diversos estudos com tentativa de encontrar espécies vegetais ricas em tais compostos. Dentre essas espécies vegetais, as sementes de laranjas merecem destaque, sendo foco de estudos que visam elucidar a composição química e caracterizar o óleo extraído das sementes. Além disso, a utilização de sementes de laranjas como fonte alternativa de obtenção de óleos especiais acarretaria em uma minimização do impacto ambiental gerado por este tipo de resíduo agroindustrial.

3.2. Óleos especiais

Os óleos vegetais, além de serem consumidos diretamente na alimentação, são matérias-primas muito importante para a indústria química, farmacêutica e alimentícia. Os principais fatores que justificam as alterações em relação à oferta e demanda e, conseqüentemente, à variação de preços dos óleos vegetais são as oscilações nas produções das principais oleaginosas, a demanda por proteína vegetal e por alimentos na forma de óleo. O comportamento desse mercado também é determinado pelo biodiesel, em função do aumento na procura por óleos vegetais para a produção desse biocombustível (BARBOSA; NOGUEIRA-JÚNIOR; FREITAS, 2008).

A demanda por óleos vegetais com composição especial tem aumentado, já representando, no início da década, 15% do total do consumo brasileiro de óleos

vegetais. Estes óleos são valorizados comercialmente devido à presença de componentes especiais, os quais os caracterizam como alimentos funcionais (TURATTI; GOMES; ATHIÉ, 2002).

Baseado no fato que sementes de frutos são importantes fontes de óleos com relevâncias nutricionais, industriais e farmacêuticas, a extração de óleo de sementes de frutos pode constituir uma alternativa no aproveitamento de resíduos agroindustriais, já que esses resíduos em muitos casos são considerados custo operacional para as indústrias ou fonte de contaminação ambiental.

A perda de melão em seu período de plantação, por exemplo, é de cerca de 6 a 10%. Levando em consideração a área cultivada e a produtividade, estima-se que somente com as perdas no setor agroindustrial de Mossoró no Rio Grande do Norte, poderiam ser produzidos anualmente de 74 a 125 mil litros de óleo de sementes de melão (ATHAYDE-FILHO et al., 2006).

Diversos estudos relatam o aproveitamento de resíduos, gerados durante o beneficiamento de frutos e vegetais, para obtenção de produtos com maior valor agregado. Damiani et al. (2008) formularam geléias de manga substituindo a polpa por diferentes quantidades de cascas o que ocasionou redução nos custos dos ingredientes entre 15 a 70% em relação ao tratamento controle.

No Brasil, existe uma vasta quantidade de sementes que contém óleo. No entanto, somente as que apresentam acima de 25-30% de óleo representam virtual interesse para a extração comercial, com exceção da soja que é rica em proteínas, sendo sua torta particularmente importante (TURATTI, GOMES, ATHIÉ, 2002). Mesmo considerando esse limite como base de seleção das sementes, existem no Brasil centenas delas que poderiam ser de grande utilidade para o setor industrial. Além disso, se os teores de lipídios são considerados insuficientes para exploração econômica, a composição química do óleo pode indicar seu aproveitamento para uso medicinal e consumo específico (FADAVI; BARZEGAR; AZIZI, 2006).

Ao analisar os óleos extraídos por prensagem das sementes de amora, framboesa e mirtilo, Parry et al. (2005) verificaram que esses óleos são excelentes fontes de ácido linolênico, carotenoides e tocoferóis. Este estudo mostrou ainda que os óleos dessas sementes contêm níveis significativos de antioxidantes naturais. Com isso a utilização desses óleos em alimentos e produtos cosméticos pode aumentar a rentabilidade das indústrias de produção e processamento de frutos.

Borges et al. (2007) caracterizaram o óleo das amêndoas de umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam). As amêndoas apresentaram elevados teores de minerais (4,3%) e lipídios (55%). Os resultados indicaram que o óleo das amêndoas de umbu pode ser utilizado como matéria-prima na formulação de produtos alimentícios.

Ferrari, Colussi e Ayub (2004) caracterizaram as sementes provenientes do processamento do suco de maracujá (*Passiflora edulis*) para verificar um melhor aproveitamento das mesmas. A porcentagem de óleo nas sementes foi de cerca de 26% e o óleo caracterizou-se por um elevado teor de ácidos graxos insaturados (87,54%), demonstrando um bom potencial para utilização tanto na alimentação humana e animal, como na indústria de cosméticos. O farelo desengordurado, obtido após extração do óleo, apresentou teor protéico considerável (15,62%) e elevada porcentagem de fibras (58,98%).

Masson et al. (2008) analisaram a composição de ácidos graxos dos óleos extraídos de sementes de figo da Índia (*Opuntia ficus-indica*), cherimóia (*Annona cherimola*) e papaia chileno (*Carica pubences* ou *Carica candamarcensis*). Os três óleos demonstraram considerável potencial como novas fontes de óleos não convencionais, sendo que no óleo de sementes de figo da Índia foi verificada alta porcentagem de ácido linoleico (62%), enquanto que o óleo de sementes de papaia chileno apresentou 71% de ácido oleico.

Kobori e Jorge (2005) caracterizaram os óleos extraídos de resíduos de extratos, polpas e sucos concentrados de tomate, laranja, maracujá e goiaba. Os resultados obtidos demonstraram que os óleos brutos analisados tiveram características físico-químicas semelhantes a de alguns óleos comestíveis podendo ser utilizados como novas fontes de óleos para o consumo humano.

Analisando o óleo de sementes de mamão, Maciel et al. (2010) detectaram que o óleo é rico em ácido oleico e pode ser utilizado como substituto do sebo bovino na produção de sabonetes.

Malacrida (2009) relatou que as sementes de laranja pera, limão rosa, tangerina poncã, melão amarelo, melancia, mamão formosa, maracujá amarelo e goiaba vermelha são fontes significativas de lipídios, especialmente as sementes de laranja pera e tangerina poncã com teores de 41,50 e 41,66%, respectivamente. Além disso, foi verificado que o óleo das sementes de laranja pera apresentou

quantidades consideráveis de tocoferóis com 318,79 mg/kg e carotenoides com 0,32 mg/kg.

Dandekar; Jayaprakasha e Patil (2008) relataram a presença de compostos bioativos nas sementes de *citrus* e também a utilização das sementes como fonte alternativa de obtenção de óleo. Em estudos realizados por Kobori e Jorge (2005) e Romero; Doblado e Cota (1988) foram encontrados teores lipídicos em sementes de laranja variando de 15 a 35%.

Akpata e Akubor (1999) observaram alta quantidade de ácidos graxos insaturados em óleos obtidos de sementes de laranja, os quais podem ser utilizados, quando refinados. De acordo com estudo realizado por Moufida e Marzouk (2002), os principais ácidos graxos encontrados no óleo de sementes de laranja, são: palmítico, oleico, linoleico e linolênico.

Óleos brutos de sementes de *citrus* são compostos em maior quantidade por triacilgliceróis e, em menor quantidade, por ácidos graxos livres, hidrocarbonetos, esteróis, limonina e naringina. Também foram observados, compostos bioativos em sucos cítricos, tais como limonoides, flavonoides, pectinas, cumarinas e furanocumarinas, antioxidantes, como vitamina C, e carotenoides, os quais têm demonstrado diversos benefícios à saúde (JAYAPRAKASHA; GIRENNAVAR; PATIL, 2008; OLIVEIRA et al., 2006; REDA et al., 2005).

3.3. Compostos bioativos

A mudança no estilo de vida, decorrente da globalização, urbanização e industrialização, é observada principalmente na dieta da população mundial, a qual precisa de alimentos que sejam de fácil e rápido preparo, que muitas vezes são ricos em gorduras saturadas, colesterol, sal e açúcar e pobres em vitaminas, fibras e minerais. Estes hábitos alimentares inadequados associados com um estilo de vida sedentário podem desencadear várias doenças ligadas à dieta, tais como obesidade, diabetes, doenças cardiovasculares, hipertensão, osteoporose e câncer e a prevenção dessas doenças pode estar associada com o consumo de frutos e hortaliças (CARVALHO et al., 2006; PIMENTEL; FRANCK; GOLLÜCKE, 2005).

Neste âmbito, verifica-se que o papel do alimento vai muito além da função de nutrir, pois oferece também aumento da saúde e bem-estar, através dos seus

compostos bioativos benéficos (CARVALHO et al., 2006; SENTANIN; RODRIGUEZ-AMAYA, 2007).

Os alimentos que contêm substâncias bioativas são denominados de alimentos funcionais. A legislação brasileira não define alimento funcional, apenas define alegação de propriedade funcional e alegação de propriedade de saúde e estabelece as diretrizes para sua utilização, bem como as condições de registro para os alimentos com alegação de propriedade funcional e, ou, de saúde (COSTA; ROSA, 2008).

Alegação de propriedade funcional é relativa ao papel metabólico ou fisiológico que uma substância tem no crescimento, desenvolvimento, manutenção e outras funções normais do organismo humano. Já, alegação de propriedade de saúde é aquela que afirma, sugere ou implica a existência de relação entre o alimento ou ingrediente com doença ou condição relacionada à saúde. Não são permitidas alegações de saúde que façam referência à cura ou prevenção de doenças (COSTA; ROSA, 2008; PIMENTEL; FRANCK; GOLLÜCKE, 2005).

Os alimentos funcionais são definidos, por outros países, como aqueles semelhantes em aparência ao convencional, que contenham um ou mais compostos que além das funções nutricionais básicas, quando consumidos na dieta usual, produzem efeitos metabólicos, fisiológicos e/ou benéficos para a saúde física e mental, podendo auxiliar na redução do risco de doenças crônico-degenerativas e não no tratamento ou cura delas. Devem ser seguros para serem consumidos sem supervisão médica, sendo que sua eficácia e segurança devem ser asseguradas por estudos científicos (ANJO, 2004; LAJOLO, 2003; PIMENTEL; FRANCK; GOLLUCKE, 2005).

Dentre as substâncias que possuem propriedades benéficas à saúde, estão os ácidos graxos essenciais, fitosteróis, tocoferóis, carotenoides e compostos fenólicos. Na Tabela 2 estão demonstrados os efeitos fisiológicos desses compostos.

Tabela 2. Compostos bioativos e efeitos fisiológicos.

Compostos bioativos	Efeitos fisiológicos
Ácidos graxos essenciais	Redução do risco de doenças cardiovasculares e câncer.
Fitosteróis	Redução do risco de doenças cardiovasculares.
Tocoferóis	Atividade antioxidante e vitamina E.
Carotenoides e antocianinas	Atividade antioxidante e anticancerígena.
Flavonoides	Atividade antioxidante e redução do risco de patologias (câncer, aterosclerose).

Fonte: Fagundes e Costa (2003).

3.3.1. Ácidos graxos essenciais

Os ácidos graxos insaturados, principalmente os poli-insaturados, produzem efeitos especiais no organismo. Alguns não podem ser sintetizados por animais, incluindo o homem, e são necessários para a saúde, com isso são considerados essenciais (DAS, 2006; FAO; OMS, 1997).

Os dois tipos de ácidos graxos essenciais importantes para o organismo são os da família dos ácidos graxos $\omega 6$, derivados do ácido linoleico e $\omega 3$, derivados do ácido α -linolênico. Os ácidos graxos linoleico e α -linolênico apresentam suas insaturações separadas por um carbono metilênico e suas primeiras duplas ligações no sexto e no terceiro carbono, a partir do grupo metila terminal, respectivamente (JORGE; MALACRIDA, 2008; TURATTI; GOMES; ATHIÉ, 2002). As estruturas químicas são demonstradas na Figura 2.

O ácido linolênico é importante componente dos óleos de soja, cânhamo, linhaça e canola. O ácido linolênico pode ser metabolizado a ácido eicosapentaenóico (EPA) e ácido docosahexaenóico (DHA), que são outros ácidos da família do ômega-3, através de processos enzimáticos que envolvem o aumento do número de carbonos e o grau de insaturação da cadeia (JORGE, 2009; JORGE; MALACRIDA, 2008; PIMENTEL; FRANCK; GOLLÜCKE, 2005).

As famílias dos ômega-3 e ômega-6 são ácidos graxos poli-insaturados que possuem importantes funções fisiológicas. Ambos são necessários para o crescimento e desenvolvimento do sistema nervoso central e o funcionamento adequado do sistema cardiovascular (MENENDEZ et al., 2005).

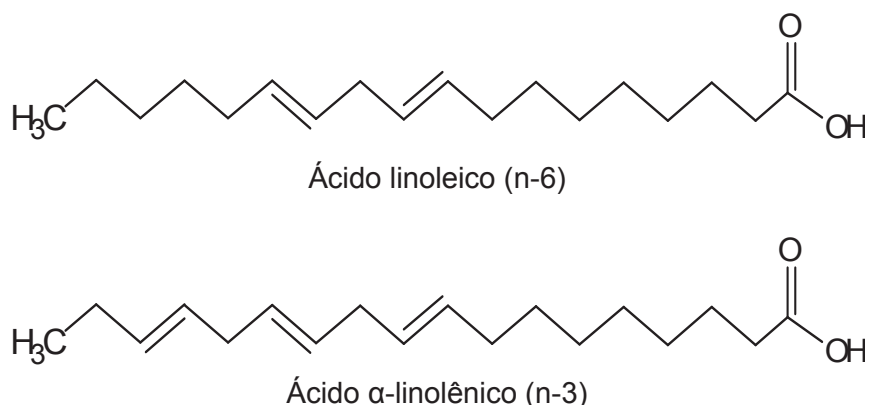


Figura 2. Estrutura química dos ácidos graxos linoleico e α -linolênico.

Estudos recentes mostraram que o ômega-3 pode reduzir o risco de doenças cardíacas e pressão arterial elevada, além de prevenir coágulos sanguíneos, proteger contra o câncer e ainda aliviar a depressão (SAHENA et al., 2009; SHINTO et al., 2009).

3.3.2. Fitosteróis

Os fitosteróis, chamados também de esteróis vegetais, são componentes naturais de óleos vegetais, cereais, nozes, sementes, frutas e legumes, estruturalmente muito semelhante ao colesterol, sendo a diferença na estrutura da sua cadeia lateral. Os principais fitosteróis são: campesterol, estigmasterol e β -sitosterol. A Figura 3 ilustra a estrutura química dos esteróis (HOVENKAMP et al., 2008; JORGE, 2009; PIMENTEL; FRANCK; GOLLÜCKE, 2005).

Os fitosteróis possuem efeito de redução dos níveis de colesterol do sangue. A fração da lipoproteína de baixa densidade (LDL) é reduzida sem interferir na fração do colesterol protetor HDL (lipoproteína de alta densidade) e triacilgliceróis. Foi verificado em pesquisas, que a ingestão de fitosteróis na faixa de 2 a 4 gramas por dia reduziu os níveis de lipoproteína de baixa densidade do sangue (BRUFAU; CANELA; RAFECAS, 2008; GIRAL; MOULIN, 2008; PIMENTEL; FRANCK; GOLLÜCKE, 2005).

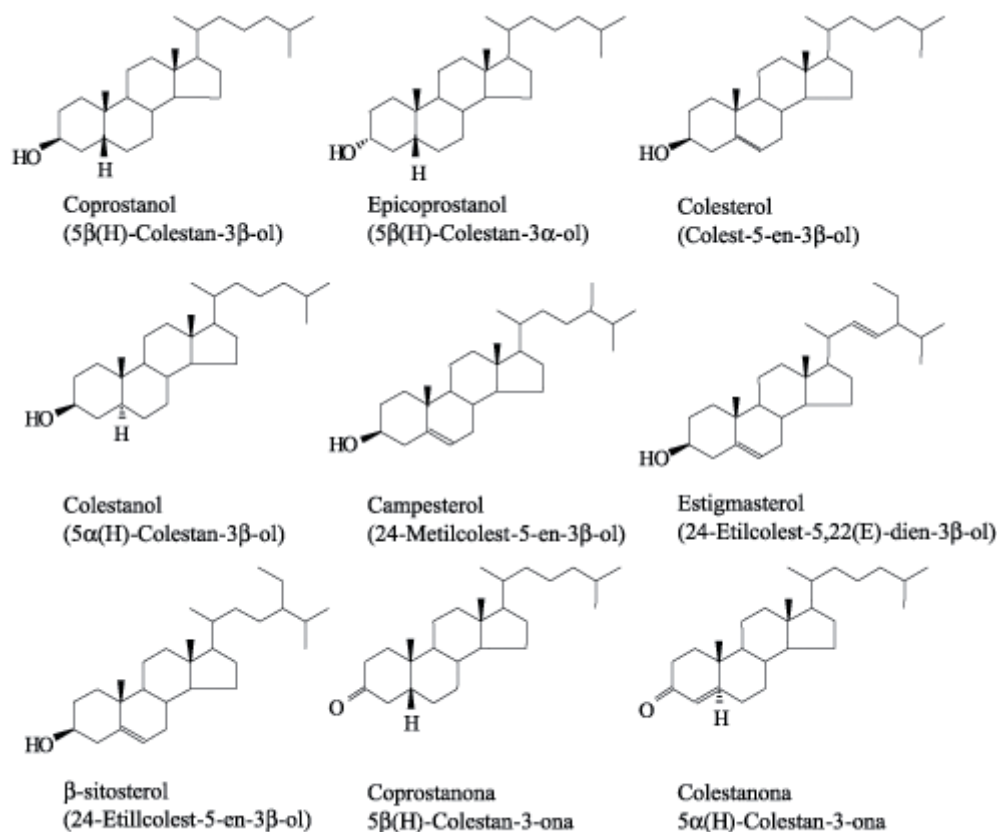


Figura 3. Estrutura química dos esteróis.

Além de reduzirem os níveis de colesterol, os fitosteróis possuem outras funções benéficas à saúde tais como, prevenção de câncer de cólon e da hiperplasia prostática benigna (JUN-HUAN; YEU-XIN; MEI-YUAN, 2008).

3.3.3. Tocoferóis

São compostos monofenólicos oleosos amarelo-claro, derivados do cromanol. Consistem de um núcleo básico formado por dois anéis, um fenólico e outro heterocíclico, ligado a uma cadeia lateral saturada. Essa cadeia é de natureza isoprênica constituída por 16 átomos de carbono, sendo responsável pela lipossolubilidade da vitamina E (IOM, 2000).

Os tocoferóis são compostos que compreendem o grupo da vitamina E. Existem quatro isomêros conforme a localização do grupo metila no anel: α -, β -, γ -, δ -tocoferol, como pode verificar na Figura 4 (JORGE, 2009; SALDEEN; SALDEEN, 2005).

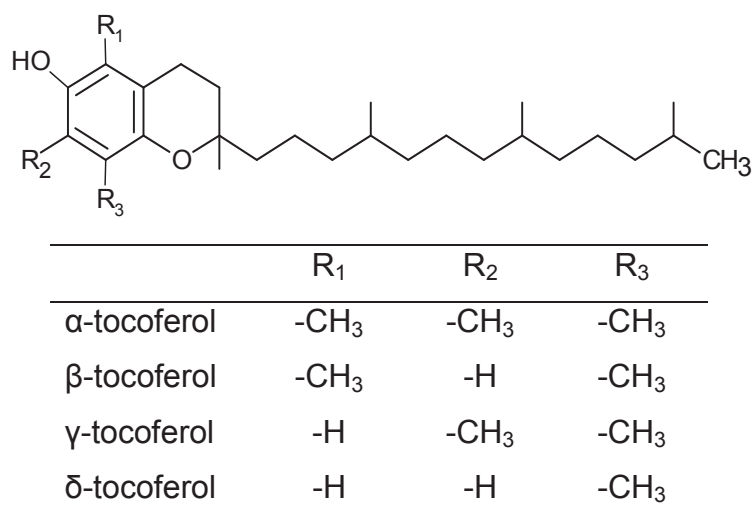


Figura 4. Estrutura química do tocoferol.

Além de sua atividade vitamínica E, os tocoférois possuem também capacidade antioxidante, que pode estar relacionada, principalmente, com sua capacidade de doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres, interrompendo a reação em cadeia dos processos oxidativos (SALDEEN; SALDEEN, 2005).

3.3.4. Carotenoides

Os carotenoides são compostos lipossolúveis, sintetizados unicamente por vegetais, formando um dos mais importantes grupos de pigmentos naturais encontrados na natureza (OLIVER; PALOU, 2000; SANDERS, 1994).

Essas substâncias são tetraterpenos sintetizados a partir de oito unidades de isopreno, lipossolúveis e poli-insaturadas. São divididos em duas classes principais, denominadas carotenos e xantofilas (GOMES, 2007; PIMENTEL; FRANCK; GOLLÜCKE, 2005). Na Figura 5 estão representadas as estruturas químicas de um caroteno (β -caroteno) e de uma xantofila (zeaxantina).

Alguns efeitos benéficos à saúde são atribuídos aos carotenoides, como precursores de vitamina A, prevenção e/ou proteção de câncer, doenças cardíacas e degeneração macular, que pode ser devido à atividade antioxidante dessas substâncias (ALQUEZAR; RODRIGO; ZACARÍAS, 2008; MELÉNDEZ-MARTÍNEZ; VICARIO; HEREDIA, 2007).

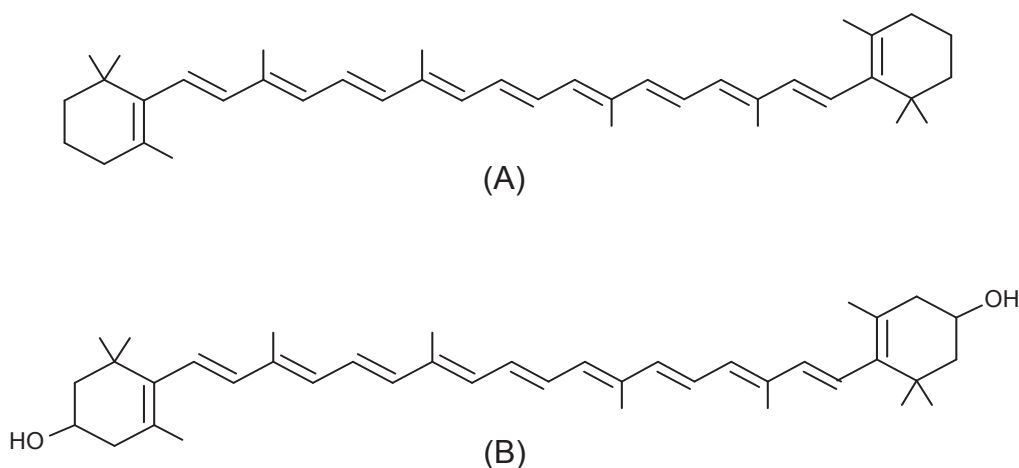


Figura 5. Estruturas químicas do β -caroteno (A) e da zeaxantina (B).

O β -, α - e γ -caroteno e a criptoxantina são exemplos de carotenoides precursores de vitamina A, por possuírem pelo menos um anel β -ionona não substituído em suas moléculas. O β -caroteno apresenta maior atividade vitamínica A por conter dois anéis β -ionona (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008).

A propriedade antioxidante dos carotenoides está relacionada com sua capacidade de reagir com radicais livres e quelar o oxigênio singlete (GOMES, 2007; PIMENTEL; FRANCK; GOLLÜCKE, 2005; UNEJO; MARÓSTICA-JUNIOR; PASTORE, 2007).

3.3.5. Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos são encontrados largamente em frutos e vegetais, como em cascas e sementes de frutos cítricos. São definidos como substâncias que possuem um anel aromático com uma ou mais hidroxilas e divididos em dois grandes grupos: os flavonoides e os não flavonoides (FALLER; FIALHO, 2009; MIN-SHENG; YUAN-TAY; PO-JUNG, 2008). Dentre eles, destacam-se os flavonoides como antioxidantes fenólicos naturais mais comuns.

Os flavonoides são amplamente distribuídos na natureza, e têm como principais fontes frutos e hortaliças. São substâncias aromáticas com 15 átomos de carbono organizados na configuração $C_6-C_3-C_6$ (PIMENTEL; FRANCK; GOLLÜCKE, 2005). Já os denominados de não flavonoides possuem estruturas químicas C_6-C_1 (ácidos hidroxibenzoico, gálico e elágico), C_6-C_3 (ácidos caféico e *p*-cumárico) e C_6-

C₂-C₆ (*trans* resveratrol, *cis*-resveratrol e *trans*-resveratrol-glicosídeo), como demonstra a Figura 6 (MELO; GUERRA, 2002).

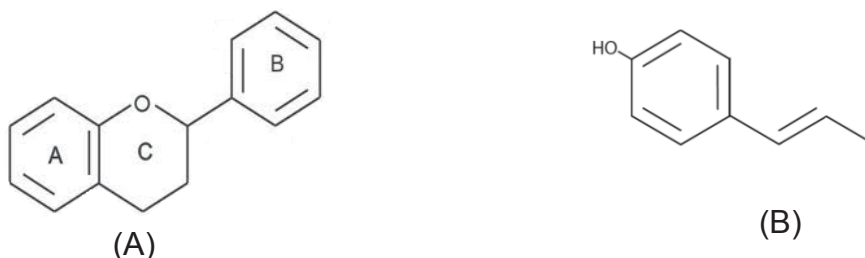


Figura 6. Estrutura química dos flavonoides (A) e não flavonoides (B).

De acordo com as variações na substituição do anel C padrão, os flavonoides são divididos em seis grupos: antocianinas, flavanóis, flavonóis, flavonas, isoflavonoides e flavononas, sendo este último encontrado, quase que exclusivamente, em frutos cítricos (TRIPOLI et al., 2007).

Em diversos estudos foi mostrado que alguns limonoides cítricos possuem boa atividade antioxidante (JAYAPRAKASHA; PATIL, 2007; PATIL; JAYAPRAKASHA; MAHESH, 2004; POULOSE; HARRIS; PATIL, 2005; YU et al., 2005). A atividade antioxidante encontrada nos extratos de frutos cítricos pode ser devido à presença de flavonoides, limonoides, carotenoides e ácido ascórbico (GORINSTEIN et al., 2004).

Os frutos cítricos têm principalmente a hesperidina que é o mais abundante flavonona glicosídico encontrado nas cascas de *citrus*. A hesperidina tem demonstrado melhorar a integridade vascular, possui efeito anti-inflamatório, e em associação com a naringenina, outro flavonoide pertencente ao grupo flavonona, pode reduzir os níveis de colesterol (LONDOÑO-LONDOÑO et al., 2010).

3.4. Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa é um importante determinante da qualidade nutricional e sensorial dos óleos vegetais. A susceptibilidade de determinados óleos à oxidação limita a utilização dos mesmos em alimentos e cosméticos gerando, ainda, prejuízos econômicos.

A oxidação dos óleos é fortemente influenciada por sua composição quanto aos ácidos graxos e antioxidantes. A peroxidação lipídica envolve complexas

reações radiculares autopropagantes, resultantes das interações químicas entre os ácidos graxos insaturados e espécies reativas de oxigênio. As consequências da peroxidação lipídica, tais como perdas de ácidos graxos essenciais (linoleico e α -linolênico) e antioxidantes naturais, modificação do *flavor* original e produção de diversos compostos, com potenciais efeitos adversos à saúde humana, têm implicância direta no valor nutricional e comercial, assim como na segurança dos óleos vegetais. Além disso, a estabilidade oxidativa depende da estocagem da semente e do óleo e das condições de processamento (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011).

Os métodos de determinação da estabilidade oxidativa surgiram numa tentativa de prever a vida de prateleira dos óleos e gorduras. Para tanto, a maioria desses métodos utiliza como parâmetro o período de indução que é definido como o tempo para se atingir nível de rancidez detectável ou aumento acelerado da taxa de oxidação (ANTONIASSI, 2001).

O método de determinação da estabilidade oxidativa baseado no aumento da condutividade elétrica foi originalmente desenvolvido por Hadorn e Zurcher (1974) e utiliza um equipamento denominado Rancimat. Neste aparelho, um fluxo de ar passa pela amostra de óleo, mantida sob aquecimento em temperatura entre 100 e 140°C, borbulha em água destilada e arrasta os ácidos carboxílicos voláteis formados pelo processo de oxidação. Estes ácidos, principalmente o ácido fórmico, aumentam a condutividade elétrica da água e uma curva de condutividade elétrica *versus* tempo é gerada. O período de indução ou índice de estabilidade oxidativa é calculado automaticamente após o término do experimento e corresponde ao ponto de maior inflexão. Abaixo deste ponto, praticamente não existe formação de compostos secundários de oxidação, enquanto que acima deste ponto ocorre rápido aumento da taxa de oxidação, do índice de peróxidos, da absorção de oxigênio e da formação de voláteis (ANTONIASSI, 2001).

Encontra-se na literatura grande quantidade de dados sobre período de indução ou índice de estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. Entretanto, os valores disponíveis diferem muito em relação ao método utilizado, assim como as condições de temperatura, fluxo de ar e quantidade de amostra utilizada.

Parry et al. (2005) determinaram a estabilidade oxidativa dos óleos de soja e milho à temperatura de 80°C e fluxo de ar de 7 L/h, obtendo valores de 46,82 e

65,99 horas, respectivamente. Paker et al. (2003), utilizando a mesma temperatura e fluxo de ar, obtiveram valores de cerca de 48 horas para o óleo de soja e superior a 70 horas para o óleo de milho. Valores inferiores foram verificados por Del Ré (2003) quando os óleos de soja (12,47 horas) e milho (19,07 horas) foram analisados a 100°C e fluxo de ar de 20 L/h.

Souza et al. (2007) avaliaram a estabilidade oxidativa do óleo extraído da amêndoa de macadâmia (*Macadamia integrifolia*) a 98, 110 e 120°C e fluxo de ar de 10 L/h. Os autores verificaram um decréscimo da estabilidade oxidativa com o aumento da temperatura, obtendo valores de 88,6, 22,9 e 14,6 horas a 98, 110 e 120°C, respectivamente. Já Kaijser, Dutta e Savage (2000) obtiveram valores para estabilidade oxidativa a 120°C de óleos extraídos de quatro cultivares de macadâmia (*Macadamia tetraphylla*) entre 3,59 e 19,75 horas.

3.5. Atividade antioxidante

O potencial antioxidante de um composto é determinado pela reatividade do mesmo como doador de elétrons ou hidrogênio, sua capacidade de deslocar ou estabilizar elétrons desemparelhados e suas reatividades com outro antioxidante ou com o oxigênio molecular (MORAES; COLLA, 2006).

Além de prevenir a deterioração oxidativa dos lipídios, os antioxidantes atuam benéficamente na saúde prevenindo o surgimento de doenças relacionadas ao envelhecimento como câncer e doenças cardíacas. A formação de radicais livres está associada com o metabolismo normal das células aeróbicas. O consumo de oxigênio inerente à multiplicação celular leva a geração de uma série desses radicais. A interação destas espécies com moléculas de natureza lipídica em excesso produz novos radicais hidroperóxidos e diferentes peróxidos. A produção de radicais livres é controlada nos seres vivos por diversos compostos antioxidantes, os quais podem ter origem endógena ou serem obtidos pela dieta. Quando há limitação na disponibilidade de antioxidantes podem ocorrer lesões oxidativas de caráter cumulativo e os grupos de radicais podem interagir com os sistemas biológicos de forma citotóxicas (MORAES; COLLA, 2006; SOUSA et al., 2007).

Durante o processamento, antioxidantes naturais presentes nas sementes são separados em frações lipofílicas e hidrofílicas. A maioria dos antioxidantes lipofílicos é extraída com o óleo durante a prensagem e extração com solvente.

Antioxidantes mais polares, no entanto, são parcialmente removidos durante a etapa de refino (SCHMIDT; POKORNÝ, 2005). Óleos prensados a frio retêm altos níveis de antioxidantes naturais e, desta forma, apresentam elevada vida de prateleira sem a adição de antioxidantes sintéticos, promovendo, ainda, benefícios à saúde (PARKER et al., 2003).

Os métodos analíticos utilizados para a determinação do potencial antioxidante são baseados em dois mecanismos de reação: transferência de átomo de hidrogênio e transferência de um elétron. Para ambos os mecanismos de reação, o objetivo é determinar o efeito protetor da amostra contra os radicais livres, porém eles se diferenciam quanto ao radical iniciador, à cinética da reação e às reações laterais (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011).

Os métodos baseados no mecanismo de transferência de átomo de hidrogênio investigam a capacidade dos antioxidantes em bloquear a ação dos radicais peroxila (ROO^\bullet) através da doação de hidrogênio. Já o mecanismo de transferência de um elétron envolve apenas dois componentes: os antioxidantes e o agente oxidante responsável pelo sinal mensurável da reação (absorbância UV-Vis). No mecanismo de transferência de um elétron, o agente oxidante remove um elétron do antioxidante, causando uma mudança na sua própria absorbância, permitindo o acompanhamento da reação e a determinação do potencial antioxidante da amostra (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011).

O ensaio do radical livre 2,2-difenil-1-picril-hidrazila (DPPH^\bullet) é o mais amplamente utilizado para a determinação da capacidade antioxidante em diferentes óleos vegetais (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011). Esse ensaio envolve o mecanismo de transferência de um elétron e marginalmente o de transferência de átomo de hidrogênio, e baseia-se na determinação do potencial antioxidante da amostra em reduzir o radical DPPH^\bullet . A capacidade redutora da amostra é determinada através da redução da absorbância (515-528 nm) do radical por 30 minutos. Geralmente, os resultados são apresentados como EC_{50} , que expressa a concentração de antioxidante, necessária para reduzir em 50% a concentração inicial do DPPH^\bullet .

4. Material e métodos

4.1. Material

4.1.1. Preparo das matérias-primas

No presente trabalho foram utilizadas as sementes das laranjas Hamlin, Natal, Pera-rio e Valência. Estas variedades são as mais empregadas na produção de suco no estado de São Paulo, tanto para o mercado interno como para o externo, principalmente nas regiões de Araraquara, Limeira, Jaboticabal e Barretos. Três lotes de cada variedade foram adquiridos entre os meses de junho a agosto da safra de 2010 na Indústria Suco Cítrico Cutrale Ltda – Uchôa/SP.

Imediatamente após o recebimento dos resíduos, as sementes foram separadas manualmente das cascas e bagaços e secas por, aproximadamente, 96 horas, em bandejas, à temperatura ambiente para redução da umidade abaixo de 10%. Os lotes de cada variedade de sementes de laranjas, pesando entre 800-850 g, foram homogeneizados, acondicionados em recipientes plásticos, vedados com tampas de rosca e devidamente rotulados, para análises posteriores.

4.1.2. Extração dos óleos das sementes

Os óleos foram obtidos por prensagem em extratora de óleos vegetais Brazil Metal Wilhelms, em temperatura ambiente, com rotação inicial de 1500 rpm e final de 3600 rpm, aproximadamente. Após a extração, foi calculado o rendimento de extração do óleo das sementes de laranja, por meio da razão entre a massa de óleo obtida na prensagem e a massa de óleo inicial existente na semente. O teor residual de lipídios da torta foi determinado por extração com éter de petróleo a 40-60°C utilizando extrator Soxhlet.

Os óleos obtidos foram filtrados com auxílio de sulfato de sódio anidro, acondicionados em frascos de vidro âmbar, inertizados com nitrogênio gasoso e armazenados em freezer (-18°C) até o momento das análises.

4.2. Métodos

4.2.1. Composição centesimal das sementes

Para a realização da composição centesimal, as sementes secas foram trituradas em moinho de faca, marca Marconi, modelo MA340.

- *Umidade*

Foram pesados 5 g de amostra em placa de petri, previamente tarada. A placa de petri com amostra foi colocada em estufa a vácuo a 70°C e pesada a cada 2 horas, até a obtenção de peso constante, segundo o método Ca 2d-25 da AOCS (2009).

- *Lipídios*

O teor de lipídios foi determinado utilizando extrator Soxhlet, de acordo com o método Ac 3-44 AOCS (2009). Dez gramas da amostra previamente seca em estufa a vácuo a 70°C por 5 horas e triturada, foram pesados e envolvidos em papel de filtro. O cartucho contendo a amostra foi colocado no extrator Soxhlet e a extração realizada com éter de petróleo a 40-60°C por 6 horas. O solvente foi eliminado sob vácuo em evaporador rotativo a 60°C. Nitrogênio gasoso foi utilizado para eliminação do solvente residual até a obtenção de peso constante.

- *Proteínas*

A determinação da concentração de proteínas nas amostras foi feita pela análise de Kjeldahl de acordo com o método 984.13 AOAC (2005), que se baseia na determinação do nitrogênio total. Para digestão, foi pesado 0,2 g de amostra em um tubo de Kjeldahl, juntamente com 1,5 g de catalisador e 3 mL de ácido sulfúrico. A amostra foi digerida, em bloco digestor a 350°C, até o material apresentar coloração esverdeada. Após a digestão acrescentou-se 8 mL de água destilada e procedeu-se a destilação. O destilado foi titulado com HCl 0,02 N na presença de verde de bromocresol e vermelho de metila como indicadores. O teor de proteínas totais, em porcentagem, foi estimado utilizando fator de 6,25.

- *Cinzas*

O teor de cinzas nas amostras foi quantificado por calcinação a 550°C de acordo com o método Ba 5a-49 AOCS (2009). Cerca de 2,5 g de amostra foram pesados em cadinho de porcelana previamente tarado. O cadinho com a amostra foi

calcinado em bico de Bunsen até que não houvesse mais desprendimento de fumaça, terminado esse tempo foi deixado em mufla a 550°C por 8 horas ou até que não restasse nenhum resíduo preto de matéria orgânica. O cadinho foi resfriado em dessecador e pesado.

- *Fibra alimentar*

A porcentagem de fibra alimentar foi determinada pelo método enzimático-gravimétrico, 985.29 AOAC (2005). As amostras foram tratadas com α -amilase termoestável e, em seguida, digeridas enzimaticamente com protease e amiloglucosidase para remoção de proteína e amido.

- *Carboidratos*

O teor de carboidratos foi determinado por diferença, subtraindo-se de 100 as porcentagens obtidas de umidade, lipídios, proteínas, cinzas e fibra alimentar.

4.2.2. Características físico-químicas dos óleos

- *Ácidos graxos livres e índice de acidez*

A quantificação de ácidos graxos livres foi realizada pelo método oficial Cd 3d-63 da AOCS (2009). Em béquer de 50 mL, foram pesados 7 g de amostra e adicionados 30 mL de solução álcool etílico 95%:éter etílico (1:1 v/v) previamente neutralizada com solução alcoólica de KOH 0,1 N. A mistura obtida foi titulada com solução alcoólica de KOH 0,1 N, em titulador potenciométrico, marca Metrohm, modelo 794 Basic Titrimo. O índice de acidez foi calculado multiplicando-se a porcentagem de ácidos graxos livres por 1,99.

- *Índice de peróxidos*

O índice de peróxidos foi realizado pelo método proposto pela AOCS Cd 8b-90 (2009), o qual mede o iodo produzido a partir da decomposição do iodeto de potássio pelos peróxidos.

Para realização da análise, foram pesados 2 g de óleo em béquer de 250 mL e adicionados 50 mL de solução ácido acético:iso-octano (3:2 v/v). O iso-octano dissolve a amostra e o ácido acético acidifica o meio tornando-o mais propício à reação. O frasco foi agitado até a dissolução da amostra. Posteriormente, 0,5 mL de

solução saturada de iodeto de potássio foi adicionada e novamente o frasco foi agitado. A mistura foi deixada em repouso no escuro por 1 minuto, pois a reação é favorecida pela falta de luz. Na sequência foram adicionados 30 mL de água destilada. A titulação foi realizada com solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,01 N, em titulador potenciométrico, marca Metrohm, modelo 794 Basic Titrino. Foi realizado paralelamente um ensaio em branco.

- *Índice de refração*

Essa medida foi realizada de acordo com o método Cc 7-25 AOCS (2009), utilizando-se refratômetro de Abbé calibrado com água destilada, cujo índice de refração a 20°C é de 1,3330. No aparelho, a temperatura foi estabilizada em 40°C. Para a medida, 2 gotas da amostra foram colocadas entre os prismas, e a leitura foi feita na escala que dá diretamente o índice de refração absoluto a 40°C.

- *Índice de iodo*

O índice de iodo foi determinado pelo método Cd 1d-92 AOCS (2009). Para a análise, 0,025 g de amostra foi pesado em béquer de 50 mL e, em seguida, foi adicionado 1,5 mL de solução de ciclohexano:ácido acético (1:1 v/v). O frasco foi agitado até completa dissolução da amostra. Com uma pipeta foram adicionados 2,5 mL do reagente de Wijs e, novamente, o frasco foi agitado, ficando em repouso no escuro durante 2 horas. Depois desse tempo foram adicionados 2 mL de solução de iodeto de potássio a 10% e 10 mL de água destilada. A mistura foi titulada com solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,01 N, em titulador potenciométrico, marca Metrohm, modelo 794 Basic Titrino. Paralelamente, foi conduzido um ensaio em branco.

Foi realizado também o índice de iodo calculado a partir da composição em ácidos graxos segundo o método Cd 1c-85 AOCS (2009). O resultado é expresso em gramas de iodo/100g de gordura. A equação utilizada foi a seguinte:

$$\text{Índice de iodo} = (\% \text{ ácido palmitoleico} \times 0,990) + (\% \text{ ácido oleico} \times 0,8986) + (\% \text{ ácido linoleico} \times 1,810) + (\% \text{ ácido } \alpha\text{-linolênico} \times 2,735)$$

- *Índice de saponificação*

O índice de saponificação foi realizado pelo método Cd 3c-91 recomendado pela AOCS (2009). Em balão de fundo chato de 250 mL foram pesados 3 g de amostra e adicionados 30 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4%. O balão foi conectado a um condensador atmosférico, sendo mantido em ebulição branda e contínua por 60 minutos. Após este período, a mistura remanescente foi transferida para um béquer de 100 mL e titulada, ainda quente, com solução de ácido clorídrico 0,5 N, em Titulador potenciométrico, marca Metrohm, modelo 794 Basic Titrimo. Paralelamente, foi conduzido um ensaio em branco.

- *Matéria insaponificável*

A matéria insaponificável foi determinada de acordo com o método oficial Ca 6b-53 AOCS (2009). Para a análise, foram pesados 2 g da amostra em balão de fundo chato de 250 mL e adicionados 25 mL de solução etanólica de hidróxido de potássio 0,5 N. O balão foi conectado a um condensador de refluxo e levado em ebulição, em banho-maria, por 1 hora. Depois de esfriar, o conteúdo do balão foi transferido para um funil de separação de 500 mL, lavando-se o mesmo com 50 mL de água destilada e 50 mL de éter etílico. O funil foi tampado, agitado vigorosamente e deixado em repouso até a separação das fases etérea e aquosa. A fase etérea foi transferida para um segundo funil de separação de 500 mL, contendo 20 mL de água destilada, e a fase aquosa foi extraída mais duas vezes com 50 mL de éter etílico, procedendo-se de maneira idêntica a descrita anteriormente.

Os três extratos etéreos foram reunidos no segundo funil de separação e lavados duas vezes com 20 mL de água destilada e, em seguida, sucessivamente, com 20 mL de solução aquosa de hidróxido de potássio 0,5 N e 20 mL de água destilada. Esses últimos tratamentos foram repetidos três vezes. Continuou-se a lavagem com água destilada até que não apresentasse mais alcalinidade no teste com fenolftaleína. A solução etérea foi transferida para um balão tarado e o solvente evaporado, sob pressão reduzida a 60°C, até pequeno volume. Adicionou-se 2 mL de acetona ao balão contendo a matéria insaponificável e prosseguiu-se a evaporação do solvente, utilizando nitrogênio gasoso, até peso constante. A quantidade de matéria insaponificável nos óleos analisados foi expressa em porcentagem.

- *Índice de estabilidade oxidativa*

A estabilidade oxidativa foi determinada pelo método proposto pela AOCS Cd 12b-92 (2009), utilizando o Rancimat que é baseado na formação de compostos voláteis que são medidos pelo aumento na condutividade elétrica. A determinação foi realizada a 100°C, com fluxo de ar de 20 L/h, utilizando-se 3 g de amostra e volume de água destilada de 60 mL nos frascos contendo o eletrodo. A curva de condutividade elétrica x tempo foi automaticamente registrada com o decorrer da reação e do teste e o período de indução é determinado em horas.

- *Composição de ácidos graxos*

O perfil de ácidos graxos foi determinado por cromatografia gasosa a partir das amostras transesterificadas com hidróxido de potássio metanólico e n-hexano, segundo método AOCS Ce 2-66 (2009). Foi utilizado cromatógrafo gasoso equipado com detector de ionização de chama, sistema de injeção *split* de aproximadamente 1:30 e amostrador automático. Os compostos foram separados em coluna capilar de sílica fundida CP-Sil 88 de 60 m de comprimento, com diâmetro interno de 0,25 mm e espessura de filme de 0,20 µm. A temperatura inicial da coluna foi de 90°C por durante quatro minutos e programada para alcançar 195°C com incremento de 10°C/min, sendo, então, mantida em isoterma por 16 minutos. A temperatura do injetor foi de 230°C e a do detector de 250°C. O gás de arraste foi o hidrogênio. Os ácidos graxos foram identificados de acordo com os tempos de retenção e a quantificação foi realizada por normalização da área (%). Utilizou-se como padrão uma mistura composta de 37 ésteres metílicos de ácidos graxos (Supelco, Bellefonte, USA), de C4:0 a C24:1, com pureza entre 99,1 e 99,9%.

- *Determinação de fitosteróis*

Os conteúdos de fitosteróis dos óleos extraídos das sementes foram determinados por cromatografia gasosa com saponificação prévia das amostras. A saponificação foi realizada conforme a metodologia UMA 0069 publicada por Duchateau et al. (2002).

Para as determinações dos teores de fitosteróis foi utilizado o método Ch 6-91 da AOCS (2009) com adaptações. As análises foram realizadas em cromatógrafo

gasoso marca Shimadzu, modelo CG 2010-Plus, equipado com detector de ionização de chama, injetor *split* e amostrador automático. Os compostos foram separados em coluna capilar de sílica fundida (Restek RTX 5) de 30 m de comprimento, com diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 μm .

A programação de temperatura da coluna foi iniciada em 100°C por 2 minutos, aquecida a 15°C/min até 260°C e mantida em isoterma durante 35 minutos. As temperaturas utilizadas no injetor e no detector foram 280 e 320°C, respectivamente. As amostras foram injetadas no volume de 1 μL , adotando-se a razão de divisão de 50:1. O gás de arraste foi o hidrogênio com velocidade linear de 40 mL/min.

Os fitosteróis foram identificados por comparação com o tempo de retenção dos padrões puros analisados nas mesmas condições das amostras. A quantificação de cada isômero foi realizada por padronização interna (β -colestanol = 5 α -cholestano-3 β -ol, grau de pureza de 95%) com base nas áreas dos picos, utilizando padrões de colesterol, campesterol, estigmasterol, β -sitosterol e estigmastanol (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) com grau de pureza de 99, 99, 95, 98 e 97,4%, respectivamente. Os teores de fitosteróis individuais foram expressos como mg por 100 g de óleo (mg/100 g).

- *Determinação de tocoferóis*

A determinação de tocoferóis foi realizada segundo método AOCS Ce 8-86 (2009), por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de fluorescência. Foram injetados 20 μL de amostra, previamente dissolvida em n-hexano, em uma coluna de aço inox empacotada com sílica com partículas de 0,5 μm , 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno. A separação cromatográfica foi realizada por eluição isocrática de fase móvel constituída de n-hexano:álcool isopropílico (95,5:0,5 v/v) com fluxo de 1,2 mL/min. A quantificação foi realizada por padronização externa e os valores foram calculados baseando-se na área dos picos de excitação da leitura e expressos em valores de cada isômero separadamente e expressos em mg/kg.

- *Carotenoides totais*

Os carotenoides totais foram determinados por espectrofotometria segundo metodologia descrita por Rodriguez-Amaya (1999). A quantificação foi realizada em espectrofotômetro de varredura, com intervalo de comprimento de onda de 300 a 550 nm. Foi utilizado valor de A de 2592, em éter de petróleo, para calcular a quantidade de carotenoides totais, expressa como $\mu\text{g } \beta\text{-caroteno/g}$.

- *Compostos fenólicos totais*

Os compostos fenólicos totais foram extraídos das amostras de óleo seguindo procedimento descrito por Parry et al. (2005). Foram quantificados por espectrofotometria, utilizando reagente Folin-Ciocalteu (SINGLETON; ROSSI, 1965), através de uma curva de calibração com ácido gálico como padrão. Os teores de compostos fenólicos totais nos óleos foram expressos como mg de equivalentes de ácido gálico por grama de óleo (mg EAG/g).

- *Atividade antioxidante*

A atividade antioxidante dos óleos foi determinada conforme metodologia descrita por Kalantzakis et al. (2006). Este método consiste em avaliar a atividade sequestradora do radical livre 2,2-difenil-1-picril-hidrazila (DPPH[•]). Primeiramente, foram preparados 50 mL de solução estoque de DPPH[•] em acetato de etila na concentração de 200 $\mu\text{g/mL}$, mantida sob refrigeração e protegida da luz. Foram feitas diluições de 5, 10, 20, 30 e 40 $\mu\text{g/mL}$ e as absorbâncias de todas as soluções foram medidas a 517 nm. A curva de calibração foi construída plotando-se na abscissa os valores das absorbâncias e na ordenada as concentrações de DPPH[•] no meio.

Para a determinação de atividade antioxidante dos óleos, 1 g de óleo foi diluído em 10 mL de acetato de etila. Desta solução, 1 mL foi adicionado a 4 mL de solução de DPPH[•] em acetato de etila 10^{-4} M e misturada vigorosamente em vortex por 10 segundos. Após 30 minutos no escuro, a absorbância da mistura foi medida a 517 nm. Uma amostra controle (sem óleo) foi preparada e a absorbância medida de forma idêntica. Os valores obtidos de absorbância foram convertidos em porcentagem de atividade antioxidante (AA).

A concentração eficiente, ou seja, a quantidade de antioxidante necessária para decrescer a concentração inicial de DPPH[•] em 50% (EC₅₀) foi determinada graficamente. Para tanto, amostras de óleo foram diluídas em acetato de etila em concentrações de 10, 25, 50, 75 e 100 mg/mL. Medidas das absorvâncias das misturas reacionais (1 mL da solução da amostra e 4 mL de DPPH[•] em acetato de etila) foram feitas a 517 nm nos tempos 0 e 30 minutos.

A eficiência antirradical (EAR) dos óleos foi calculada de acordo com a equação $EAR = 1/EC_{50}$ (BRAND-WILLIAMS; CUVERLIER; BERSSET, 1995).

4.2.3. Análise estatística

Os resultados obtidos das determinações analíticas, em triplicata, foram submetidos à análise de variância e as diferenças entre as médias foram testadas a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey (BANZATTO; KRONKA, 2006), através do programa ESTAT, versão 2.0.

5. Resultados e discussão

5.1. Composição centesimal das sementes

As análises de variância para os dados da composição centesimal das sementes de laranja Hamlin, Natal, Pera-rio e Valência estão apresentadas no Apêndice 1. Como observado, o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para os tratamentos estudados. A Tabela 3 apresenta os resultados da composição centesimal das sementes de laranjas. Observa-se que houve diferença significativa, pelo teste de Tukey, para os teores de umidade, lipídios, proteínas, cinzas e fibra alimentar.

A umidade das sementes variou entre 3,56 a 8,00%; esta diferença pode ser devido ao processo de secagem. Contudo, todas as sementes encontraram-se dentro do limite de 10% ideal para extração de óleos vegetais. Hernández-Montoya, Montes-Morán e Elizalde-González (2009) analisando embrião e casca das sementes de *Citrus sinensis* encontraram umidade de 3,83 e 9,09%, respectivamente. Waheed et al. (2009) obtiveram 13,5% de umidade para as sementes de *Citrus sinensis*.

Singh et al. (2002), em seus estudos de otimização de processo de extração de óleo por prensagem, relataram a importância de se definir uma faixa ótima para a umidade, já que foi observado que valores muito altos reduzem a fricção da massa de grãos, causando um baixo rendimento na extração; já valores muito baixos prejudicam o funcionamento da prensa.

As porcentagens de lipídios nas sementes variaram de 37,45 a 41,74%. As sementes da variedade Pera-rio foram as que apresentaram significativamente maiores quantidades de lipídios (41,74%), seguida das sementes das variedades Valência (39,67%), Natal (39,03%) e Hamlin (37,45%). As variedades Natal e Valência não diferiram significativamente. Outros autores também encontraram elevados teores de lipídios em sementes de laranja, tangerina e limão (AJEWOLE; ADEYEYE, 1993; LAZOS; SERVOS, 1988; MALACRIDA, 2009; REDA et al., 2005). Ao analisar laranjas das famílias *Citrus sinensis*, *aurantium* e *paradisi*, Waheed et al. (2009) encontraram teores de 36,52, 30,07 e 21,80%, respectivamente.

Tabela 3. Composição centesimal das sementes de laranjas.

Análises (%)	Variedades			
	Hamlin	Natal	Pera-Rio	Valência
Umidade	3,56 ± 0,07 ^c	8,00 ± 0,06 ^a	5,88 ± 0,08 ^b	3,66 ± 0,06 ^c
Lipídios	37,45 ± 0,28 ^c	39,03 ± 0,17 ^b	41,74 ± 0,46 ^a	39,67 ± 0,38 ^b
Proteínas	11,20 ± 0,00 ^c	12,22 ± 0,00 ^b	15,02 ± 0,00 ^a	12,61 ± 0,00 ^b
Cinzas	2,61 ± 0,06 ^{ab}	2,87 ± 0,02 ^{ab}	2,79 ± 0,06 ^b	2,92 ± 0,03 ^a
Fibra alimentar*	43,51 ± 0,27 ^a	34,92 ± 0,80 ^b	29,80 ± 0,03 ^c	29,61 ± 0,16 ^c
Carboidratos**	1,67 ± 0,15	2,96 ± 0,27	4,77 ± 0,68	11,53 ± 0,56

Os resultados representam a média ± desvio padrão das análises realizadas em triplicata. a, b... médias seguidas de mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). *Análise realizada em duplicata. **Calculado por diferença.

Os valores obtidos para lipídios indicam que as sementes de laranjas são boas fontes de óleos, principalmente quando comparadas com sementes de soja que apresentam aproximadamente 20% de conteúdo lipídico.

Quanto ao teor de proteínas presentes nas sementes de laranjas verifica-se que a variedade Pera-rio foi significativamente maior que as demais variedades, com conteúdo protéico de 15,02%. A variedade Hamlin apresentou menor conteúdo protéico com 11,20% e as demais variedades não apresentaram diferença significativa com teores de 12,22 e 12,61% para Natal e Valência, respectivamente.

As sementes de frutos cítricos são ricas em proteínas, com teores de 18,2% em sementes de *citrus* inteiras e 6,1% nas cascas das sementes (LADANIYA, 2008b).

As sementes da variedade Pera-rio apresentaram as maiores porcentagens de lipídios (41,85%) e proteínas (15,02%) entre as sementes analisadas, enquanto que as sementes da variedade Hamlin tiveram a menor porcentagem de lipídios (37,56%).

De acordo com a Tabela 3, os teores de cinzas encontrados nas sementes foram de 2,61 a 2,92%. Como o teor das cinzas presentes indica a quantidade de minerais que a amostra possui, então, pode-se concluir que as sementes de laranjas, estudadas no presente trabalho, são importantes fontes desses micronutrientes. Em estudo da composição química de sementes de *Citrus sinensis*, Hernández-Montoya, Montes-Morán e Elizalde-González (2009) encontraram teores de cinzas oscilando entre 1,59 a 3,09%.

A fibra dietética ou fibra alimentar tem sido identificada como importante componente de uma dieta saudável. É definida como componentes das células vegetais que resistem à digestão pelas enzimas digestivas dos seres humanos. Seu consumo tem sido associado à redução de riscos de doenças crônicas (LIU, 2007).

Pela Tabela 3, observa-se que os teores de fibra alimentar das sementes das laranjas variaram de 29,61 a 43,51%, indicando que as sementes de laranjas são boas fontes de fibras. As sementes da variedade Hamlin foi a que apresentou maior teor de fibras com 43,51%, podendo estas sementes serem utilizadas para enriquecimento de alimentos e também para formulação de rações animais.

Rocha et al. (2008) encontraram teores de fibras na casca de laranja (*Citrus aurantium*) de 4,6%. Mendonça et al. (2006) ao analisar flavedo, albedo e bagaço de

limão tahiti (*Citrus latifolia*) obtiveram teores de fibras de 24,67, 24,71 e 17,28, respectivamente.

A quantidade de carboidratos nas sementes foi calculada excluindo-se as porcentagens de umidade, lipídios, proteínas, cinzas e fibra alimentar de 100%. A variedade Valência foi a que apresentou a maior porcentagem de carboidratos e a Hamlin foi a que obteve menor teor com 11,53 e 1,67%, respectivamente.

5.2. Caracterização dos óleos

A Tabela 4 apresenta o rendimento do processo de extração das sementes de laranjas. O rendimento da extração de óleo por prensagem contínua foi obtido levando em consideração o conteúdo inicial de óleo em cada variedade de sementes de laranja.

Tabela 4. Rendimento do processo de extração de óleo por prensagem contínua das sementes de laranjas.

%	Variedades			
	Hamlin	Natal	Pera-rio	Valência
Óleo extraído	67,31	69,07	74,46	78,95
Óleo retido na torta	12,90	12,55	11,23	10,09
Perda	19,79	18,38	14,31	10,96

Os rendimentos do processo de extração para todas as variedades de laranja foram superiores a 67%, sendo a variedade Valência a que apresentou o maior valor (78,95%) e a Hamlin menor rendimento (67,31%). Martínez, Mattea e Maestri (2008) encontraram rendimentos na extração por prensagem de nozes de 61 a 89,3% e Pighinelli et al. (2008) obtiveram rendimentos para amendoim de 4,8 a 74,44%.

O teor residual de lipídios na torta das sementes de laranja variaram de 10,09 a 12,90%. Segundo Tandy (1991), o teor de óleo na torta obtida na extração por prensagem pode ser reduzido até 6% em grandes prensas mais modernas, porém, o valor médio é da ordem de 10 a 12%. Pighinelli et al. (2008) encontraram teores de 21,60 a 43,92%.

As análises de variância para os dados das características físico-químicas dos óleos das sementes de laranjas variedades Hamlin, Natal, Pera-rio e Valência estão apresentadas no Apêndice 2. Como observado, o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para as variáveis ácidos graxos livres, índices de acidez, peróxidos, refração, iodo, saponificação, matéria insaponificável e estabilidade oxidativa. A Tabela 5 apresenta os resultados das características físico-químicas dos óleos das sementes de laranjas. Nota-se que os índices de peróxidos e de saponificação foram os que diferiram significativamente, pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), para todas as variedades de laranjas.

A porcentagem de ácidos graxos livres e o índice de acidez estão relacionados com o desenvolvimento de reações hidrolíticas no óleo. O *Codex Alimentarium Commission* (2009) define como parâmetro de qualidade para óleos brutos acidez máxima de 4,0 mg KOH/g. Observa-se nos óleos analisados que o índice de acidez variou de 0,36 a 0,54 mg KOH/g, logo apresentam valores dentro do permitido para óleos brutos.

Nota-se que houve diferença significativa entre os teores de ácidos graxos livres encontrados nos óleos das sementes de laranja, sendo a variedade Valência a de maior teor, 0,27%, e a variedade Natal com menor teor, 0,18%. Essa diferença pode ser devido a fatores que aceleram a formação de ácidos graxos livres, a partir de reações de hidrólise dos acilgliceróis, como aquecimento, luz, injúrias, quedas dos frutos e ação enzimática. As porcentagens de ácidos graxos livres encontradas neste trabalho para os óleos de sementes de laranjas foram inferiores as obtidas por Holser (2003) em óleos extraídos por prensagem de sementes de *Limnathes alba*, que variaram de 0,51 a 1,77%.

Ixtaina et al. (2011) estudaram óleos de sementes de chia (*Salvia hispanica* L.), provenientes da Guatemala e da Argentina, e encontraram teores de acidez de 0,7 e 0,91 mg KOH/g quando o óleo foi extraído por prensagem e 1,64 e 2,05 mg KOH/g no óleo extraído por solvente, respectivamente. Ao estudar óleo das sementes de osage orange (*Maclura pomifera*), Saloua, Eddine e Hedi (2009) obtiveram teor de acidez de 0,66 mg KOH/g.

Tabela 5. Características físico-químicas dos óleos das sementes de laranjas.

Análises	Variedades			
	Hamlin	Natal	Pera-rio	Valência
Ácidos graxos livres (%)	0,22 ± 0,01 ^{bc}	0,18 ± 0,02 ^c	0,23 ± 0,02 ^{ab}	0,27 ± 0,02 ^a
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,44 ± 0,02 ^{bc}	0,36 ± 0,03 ^c	0,46 ± 0,04 ^{ab}	0,54 ± 0,05 ^a
Índice de peróxidos (meq/kg)	0,91 ± 0,05 ^b	0,44 ± 0,06 ^d	1,27 ± 0,05 ^a	0,63 ± 0,04 ^c
Índice de refração (40°C)	1,4668 ± 0,0001 ^b	1,4670 ± 0,0001 ^b	1,4695 ± 0,0002 ^a	1,4660 ± 0,0002 ^c
Índice de iodo (g I ₂ /100 g)	108,89 ± 1,24 ^b	109,48 ± 1,49 ^b	122,58 ± 1,73 ^a	98,70 ± 1,47 ^c
Índice de saponificação (mg KOH/g)	181,60 ± 0,47 ^d	183,77 ± 0,36 ^c	190,83 ± 0,16 ^a	186,43 ± 0,29 ^b
Matéria insaponificável (%)	1,49 ± 0,07 ^b	1,48 ± 0,01 ^b	0,57 ± 0,03 ^c	5,31 ± 0,07 ^a
Estabilidade oxidativa (h)	12,32 ± 0,04 ^b	11,67 ± 0,33 ^c	11,55 ± 0,16 ^c	15,81 ± 0,13 ^a

Os resultados representam a média ± desvio padrão das análises realizadas em triplicata. a, b... médias seguidas de mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey (p < 0,05).

O índice de peróxidos é um dos parâmetros mais utilizados para determinar a qualidade do óleo durante sua produção e armazenamento. Este índice determina o estágio da oxidação, pois os peróxidos são os produtos primários formados durante a degradação oxidativa do óleo. Para óleos refinados e brutos, o *Codex Alimentarium Commission* (2009) estipula valor máximo de índice de peróxidos de 10 a 15 meq/kg, respectivamente. Os óleos analisados neste trabalho apresentaram índice de peróxidos abaixo de 15 meq/kg, variando de 0,44 meq/kg, para o óleo da variedade Natal, a 1,27 meq/kg, para a variedade Pera-rio.

Kobori e Jorge (2005) ao analisar óleo de sementes de laranja extraído por solvente a quente encontraram índice de peróxidos de 29,4 meq/kg. Reda et al. (2005) obtiveram, para óleo de sementes de limão rosa e siciliano, índices de peróxidos de 1,94 e 1,90 meq/kg, respectivamente. A diferença entre os valores de índice de peróxidos pode indicar que, de alguma maneira, o óleo sofreu oxidação durante o preparo da matéria-prima, extração ou armazenamento.

O índice de refração está relacionado com o grau de insaturação das moléculas, com a relação de duplas ligações *cis/trans* e pode ser influenciado pela oxidação do óleo. Os óleos das sementes de laranja apresentaram índices de refração de 1,4660 a 1,4695, com diferença significativa. Estes valores estão de acordo com aqueles encontrados por Nagy, Shaw e Veldhus (1977), em estudos com diversos cultivares de laranja, 1,4608 a 1,4714, coerente com o valor obtido por Romero, Doblado e Cota (1988), que encontraram 1,4710 à temperatura de 20°C, e maiores ao encontrados por Kobori e Jorge (2005), 1,4651.

O índice de iodo é uma medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras. De acordo com o valor do índice de iodo, os óleos vegetais podem ser classificados em secativos (maior que 130 g I₂/100 g), semi-secativos (115 a 130 g I₂/100g) e não-secativos (menor que 115 g I₂/100 g) (VAN DE MARK; SANDEFUR, 2009).

Nos óleos analisados, exceto o da variedade Pera-rio, os índices de iodo variaram de 98,70 a 109,48 g I₂/100 g classificando-os como óleos não-secativos, ou seja, possuem consideráveis quantidades de ácidos graxos saturados. Já o óleo da variedade Pera-rio, com índice de iodo de 122,58 g I₂/100, pode ser classificado como semi-secativo.

Observando os valores de índice de iodo dos óleos analisados nota-se que o óleo de sementes da variedade Valência é o mais saturado, e os óleos das variedades Hamlin e Natal são de saturação intermediária e o da variedade Pera-rio o mais insaturado.

Como os índices de refração e iodo aumentam com o grau de insaturação foi realizada a análise de correlação obtendo valor de 0,97, que evidencia uma forte correlação entre os dois índices para os óleos analisados neste trabalho.

O índice de saponificação revela o peso molecular médio dos ácidos graxos esterificados ao glicerol na molécula de triacilglicerol, ou seja, um índice de saponificação elevado sugere ácidos graxos de pesos moleculares baixos. Entre os óleos estudados, o maior índice de saponificação foi apresentado pelas sementes de laranja Pera-rio (190,83 mg KOH/g) e o menor, pelas sementes de laranja Hamlin (181,60 mg KOH/g). Os valores encontrados são semelhantes aos do *Codex Alimentarium Commission* (2009) para óleos vegetais como o de palma (180-205 mg KOH/g), o de arroz (180-199 mg KOH/g) e o de canola (182-193 mg KOH/g).

A quantidade de matéria insaponificável nos óleos analisados variou de 0,57 a 5,31%, sendo o óleo das sementes da laranja Valência o que apresentou maior valor. Visto que, a matéria insaponificável corresponde aos compostos presentes nos óleos que após saponificação com álcalis são insolúveis em solução aquosa, incluindo substâncias naturalmente presentes, como esteróis, tocoferóis, pigmentos e hidrocarbonetos, o óleo dessas sementes deve conter elevadas quantidades dessas substâncias. Segundo o *Codex Alimentarium Commission* (2009), a quantidade de matéria insaponificável máxima para os óleos de soja e algodão é de 1,5%, para o de milho 2,8% e para o de arroz 6,5%. Tendo por base esses valores, os óleos das sementes do presente trabalho estão de acordo com a quantidade de matéria insaponificável para óleos vegetais comestíveis.

Na Tabela 5 verifica-se os índices médios da estabilidade oxidativa, em horas, obtidos pelos óleos das sementes de laranjas. A estabilidade oxidativa está relacionada com a qualidade sensorial e nutricional dos óleos vegetais, sendo que esta medida serve para predizer a vida de prateleira dos óleos e gorduras, utilizando como parâmetro o período de indução, o qual é definido como o tempo para se atingir nível de rancidez detectável ou aumento acelerado da taxa de oxidação.

Com relação aos óleos analisados neste trabalho, os índices da estabilidade oxidativa diferiram significativamente, exceto as variedades Natal e Pera-rio. Os valores de estabilidade variaram entre 11,55 horas, para o óleo das sementes da variedade Pera-rio, e 15,81 horas, para o óleo das sementes da variedade Valência.

Kobori e Jorge (2005) encontraram para o óleo de sementes de laranja estabilidade oxidativa de 3,25 horas, valor inferior aos obtidos pelos óleos das sementes de laranjas do presente trabalho. Esta diferença pode ser pelas condições de secagem e armazenamento das sementes.

As análises de variância para o perfil de ácidos graxos das sementes de laranjas, variedades Hamlin, Natal, Pera-rio e Valência estão apresentadas no Apêndice 3. Como observado, o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para os ácidos graxos palmítico, palmitoleico, cis-10-heptadecenóico, esteárico, oleico, linoleico, α -linolênico, araquídico e behênico ($p < 0,05$). Na Tabela 6 encontram-se os resultados do perfil de ácidos graxos dos óleos das sementes de laranjas.

Tabela 6. Perfil de ácidos graxos dos óleos das sementes de laranjas.

Ácidos Graxos (%)	Variedades			
	Hamlin	Natal	Pera-rio	Valência
C14:0	0,11 ± 0,01 ^a	0,10 ± 0,01 ^a	0,15 ± 0,04 ^a	0,10 ± 0,01 ^a
C16:0	37,18 ± 0,03 ^a	37,02 ± 0,04 ^a	21,79 ± 0,60 ^b	36,70 ± 0,28 ^a
C16:1	0,58 ± 0,01 ^b	0,53 ± 0,02 ^c	0,86 ± 0,01 ^a	0,53 ± 0,00 ^c
C17:0	0,21 ± 0,01 ^a	0,19 ± 0,02 ^a	0,24 ± 0,01 ^a	0,17 ± 0,05 ^a
C17:1	0,12 ± 0,02 ^b	0,15 ± 0,01 ^b	0,20 ± 0,01 ^a	0,13 ± 0,01 ^b
C18:0	9,31 ± 0,01 ^b	8,99 ± 0,01 ^b	11,69 ± 0,27 ^a	9,03 ± 0,06 ^b
C18:1n9c	25,50 ± 0,02 ^c	24,58 ± 0,02 ^d	29,31 ± 0,12 ^a	26,68 ± 0,12 ^b
C18:2n6c	23,84 ± 0,02 ^c	24,77 ± 0,02 ^b	31,86 ± 0,46 ^a	21,32 ± 0,09 ^c
C18:3n3	2,30 ± 0,01 ^c	2,76 ± 0,01 ^a	2,75 ± 0,02 ^c	2,10 ± 0,02 ^b
C20:0	0,67 ± 0,02 ^c	0,72 ± 0,01 ^b	0,97 ± 0,01 ^a	0,67 ± 0,01 ^c
C22:0	0,18 ± 0,01 ^{ab}	0,19 ± 0,00 ^a	0,18 ± 0,00 ^{ab}	0,17 ± 0,00 ^c

Os resultados representam a média ± desvio padrão das análises realizadas em triplicata. a, b... médias seguidas de mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). C14:0 Mirístico, C16:0 Palmítico, C16:1 Palmitoleico, C17:0 Heptadecanóico, C17:1 Cis-10-heptadecenóico, C18:0 Esteárico, C18:1n9c Oleico, C18:2n6c Linoleico, C18:3n3 α -Linolênico, C20:0 Araquídico, C22:0 Behênico.

No total foram identificados 11 ácidos graxos, sendo os ácidos palmítico (21,72-37,18%), oleico (24,58-29,31%) e linoleico (21,32-31,86%) detectados em maiores quantidades para as quatro variedades. Waheed et al. (2009) ao estudar a composição de ácidos graxos de *Citrus sinensis* também encontraram como majoritários os ácidos palmítico, 31,37%, oleico, 22,89% e linoleico, 30,53%.

Entre os principais ácidos graxos encontrados, os óleos das sementes das variedades Hamlin, Natal e Valência apresentaram majoritariamente como principal constituinte o ácido palmítico com quantidades de 37,18, 37,02 e 36,70%, respectivamente. Já o óleo de sementes da variedade Pera-rio obteve maior quantidade de ácido linoleico, com 31,86%.

Segundo Banni et al. (1995) e Menendez et al. (2005), entre os ácidos graxos monoinsaturados, o principal foi o ácido oleico, que possui, como principais efeitos, reduzir o colesterol total e a fração de colesterol de lipoproteínas de baixa densidade (LDLc), sem reduzir a fração de colesterol de lipoproteínas de alta densidade (HDLc). Além disso, causa alterações na membrana das plaquetas produzindo a ação anti-trombótica (VOGNILD et al., 1998). Os óleos de sementes de laranjas apresentaram quantidades consideráveis de ácido graxo oleico, sendo que o óleo de sementes da variedade Pera-rio obteve maior valor, 29,31%.

Com relação ao ácido graxo α -linolênico, os óleos de sementes de laranjas apresentaram porcentagens de 2,10% para variedade Valência, 2,30% para Hamlin, 2,75%, para Pera-rio e 2,76% para Natal. Levando em consideração a porcentagem desse ácido graxo em óleo de arroz (0,1 a 2,9%), os óleos de sementes de laranjas possuem quantidades compatíveis desse ácido graxo (CODEX ALIMENTARIUM COMMISSION, 2009).

Ajewole e Adeyeye (1993) ao analisar óleos de sementes de laranja e tangerina obtiveram quantidades de ácido α -linolênico de 6,7 e 13,2%, respectivamente. Reda et al. (2005) encontraram, para óleos de sementes de limão das variedades rosa (*Citrus limonia* Osbeck) e siciliano (*Citrus limon*), porcentagens de ácido α -linolênico de 7,60 e 10,00%, respectivamente. Malacrida (2009) encontrou para óleos de sementes de laranja, limão e tangerina porcentagens de ácido graxo α -linolênico de 3,92, 8,96 e 3,34%, respectivamente, sendo esses valores superiores aos encontrados neste trabalho.

A partir da composição de ácidos graxos calculou o índice de iodo para os óleos das sementes de laranjas. Os índices de iodo calculados foram iguais a 68,83, 72,93, 74,99 e 92,38 g I₂/100 g para os óleos das sementes de laranjas das variedades Valência, Hamlin, Natal e Pera-rio, respectivamente. Estes valores foram inferiores aos encontrados na Tabela 5 para o índice de iodo pelo método de Wijs. Esta diferença pode ser devido à quantidade de matéria insaponificável (> 0,5%) presentes nos óleos das sementes de laranjas (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005).

As análises de variância para a porcentagem de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados das sementes de laranjas, variedades Hamlin, Natal, Pera-rio e Valência estão apresentadas no Apêndice 4. O teste F foi significativo (p < 0,01), e os resultados se encontram na Tabela 7. Observa-se que a quantidade de ácidos graxos insaturados é maior do que a dos ácidos graxos saturados.

Tabela 7. Porcentagem de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados dos óleos das sementes de laranjas.

Ácidos Graxos (%)	Variedades			
	Hamlin	Natal	Pera-rio	Valência
Saturados	47,66 ± 0,03 ^a	47,21 ± 0,11 ^{ab}	35,02 ± 0,50 ^c	46,84 ± 0,22 ^b
Monoinsaturados	26,20 ± 0,01 ^c	25,26 ± 0,06 ^d	30,37 ± 0,13 ^a	27,34 ± 0,12 ^b
Poli-insaturados	26,14 ± 0,02 ^c	27,53 ± 0,06 ^b	34,61 ± 0,47 ^a	25,82 ± 0,10 ^c
Insaturados	52,34 ± 0,01 ^d	52,79 ± 0,05 ^c	64,98 ± 0,25 ^a	53,16 ± 0,11 ^b
Sat/Ins*	1/1,10	1/1,12	1/1,85	1/1,35

Os resultados representam a média ± desvio padrão das análises realizadas em triplicata. a, b... médias seguidas de mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey (p < 0,05). *Relação entre os ácidos graxos saturados e insaturados.

O óleo das sementes de laranja Pera-rio diferiu significativamente dos demais óleos estudados, com menor porcentagem de ácidos graxos saturados, 35,02% e, conseqüentemente maiores quantidades de insaturados (64,98%), sendo que dos insaturados, os majoritários foram os poli-insaturados (34,61%).

Quanto à quantidade de ácidos graxos saturados, o óleo das sementes da variedade Hamlin apresentou 47,66%, seguido da Natal (47,21%), Valência (46,84%) e Pera-rio (35,02%). Quanto aos monoinsaturados e poli-insaturados variaram de 25,26 a 30,37% e de 25,82 a 34,61%, respectivamente.

Todos os óleos das sementes mostraram-se constituídos predominantemente por ácidos graxos insaturados, perfazendo mais de 50% do total. Sabendo que o consumo de ácidos graxos insaturados oferece menor risco de aparecimento de doenças cardiovasculares, é possível alegar que dentre os óleos estudados, o da variedade Pera-rio, que apresentou 64,98% de insaturação, é o que pode fornecer maior benefício à saúde. A Figura 7 mostra os cromatogramas do perfil de ácidos graxos dos óleos das sementes de laranjas.

Waheed et al. (2009) encontraram em óleos de sementes de *Citrus sinensis* teores de ácidos graxos saturados de 41,2% e de insaturados de 58,8%, valores estes coerentes aos obtidos neste trabalho.

Comparando-se a relação entre o total de ácidos graxos saturados e insaturados na Tabela 7, verifica-se que o óleo das sementes de laranja Pera-rio teve a melhor relação (1/1,85), podendo ser utilizado como óleo para salada.

Análise de correlação foi realizada entre os índices de refração e iodo com os ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados dos óleos estudados. As correlações estão apresentadas na Tabela 8.

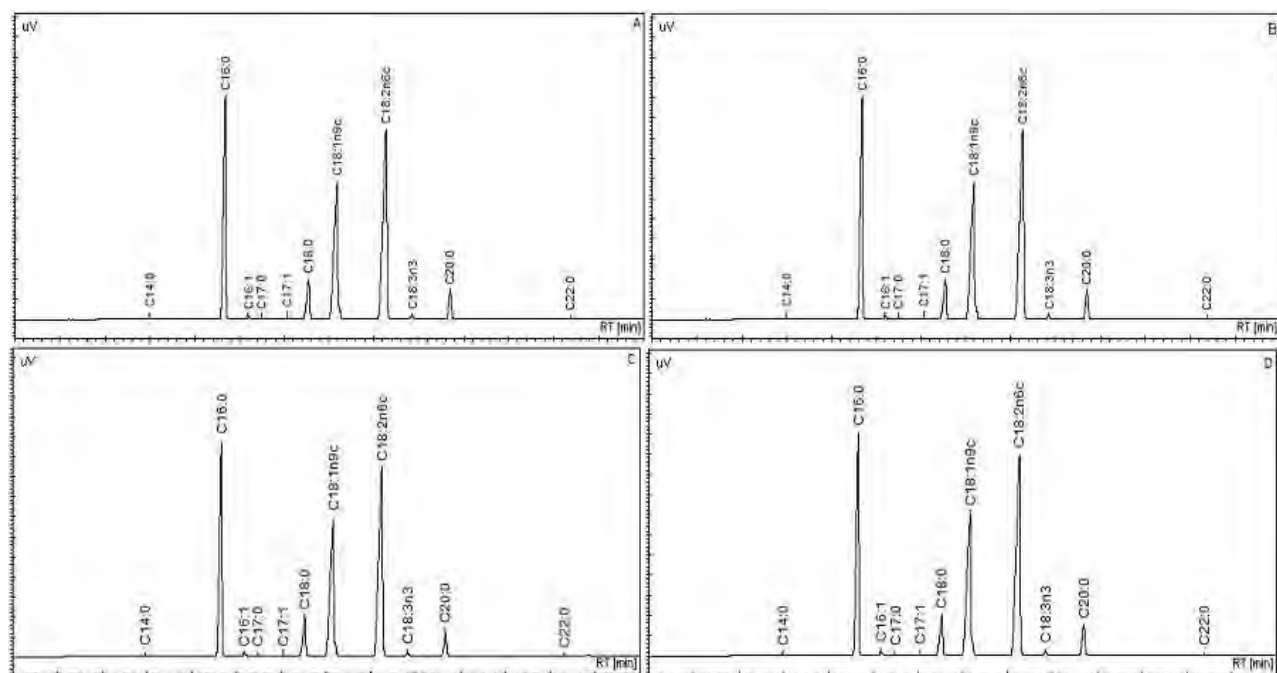
Coerentemente, verificou-se correlação significativa entre os ácidos graxos saturados, mono e poli-insaturados e o índice de refração, sendo negativa com os ácidos graxos saturados e positiva com os insaturados. Assim, o aumento da saturação do óleo causa uma diminuição do índice de refração.

O índice de iodo correlacionou-se significativamente com as quantidades de ácidos graxos saturados, mono e poli-insaturados. Observou-se que um aumento na porcentagem de ácidos graxos saturados foi acompanhado por uma diminuição do índice de iodo.

Tabela 8. Coeficiente de correlação entre índice de refração (IR), índice de iodo (II) e ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados.

Ácidos graxos	IR	II
Saturados	-0,98*	-0,89*
Monoinsaturados	0,89*	0,80*
Poli-insaturados	0,98*	0,88*

*significativo (p < 0,05).



Condições cromatográficas: coluna capilar CP-Sil 88 (60 m x 0,25 mm x 0,20 μ m); injetor automático (230°C); programação da temperatura da coluna: 90°C/4 min., com incremento de 10°C/min. até 195°C, sendo mantida em isoterma durante 16 minutos; detector (250°C); gás de arraste: hidrogênio.

Figura 7. Cromatogramas do perfil de ácidos graxos dos óleos das sementes das laranjas Hamlin (A), Natal (B), Pera-rio (C) e Valência (D).

Os fitosteróis são de grande interesse devido à sua atividade antioxidante e impacto sobre a saúde. Eles são os principais componentes da matéria insaponificável dos óleos. A análise de esteróis fornece informações sobre a qualidade do óleo.

As análises de variância para os teores de fitosteróis dos óleos das sementes de laranjas, variedades Hamlin, Natal, Pera-rio e Valência estão apresentadas no Apêndice 5. Como observado, o teste F foi significativo ($p < 0,01$) e os resultados das médias se encontram na Tabela 9.

A partir dos padrões colesterol, campesterol, estigmasterol, β -sitosterol e estigmastanol foram detectados nos óleos das sementes de laranjas apenas o colesterol, o campesterol e o β -sitosterol.

Observa-se na Tabela 9 que a quantidade de fitosteróis é maior para o isômero β -sitosterol, seguido do campesterol e, por último, o colesterol. O óleo das sementes de laranja Natal apresentou maiores quantidades dos três isômeros de fitosteróis, sendo 121,54, 8,17 e 3,69 mg/100 g de β -sitosterol, campesterol e colesterol, respectivamente.

Tabela 9. Teores de fitosteróis dos óleos das sementes de laranjas.

Fitosteróis (mg/100 g)	Variedades			
	Hamlin	Natal	Pera-rio	Valência
Colesterol	2,30 \pm 0,02 ^c	3,69 \pm 0,01 ^a	1,51 \pm 0,01 ^d	2,57 \pm 0,01 ^b
Campesterol	6,02 \pm 0,01 ^d	8,17 \pm 0,01 ^a	7,65 \pm 0,02 ^b	7,74 \pm 0,02 ^c
β -sitosterol	120,53 \pm 0,02 ^b	121,54 \pm 0,04 ^a	120,31 \pm 0,01 ^c	119,65 \pm 0,02 ^d
Totais	128,85	133,40	129,47	129,96

Os resultados representam a média \pm desvio padrão das análises realizadas em triplicata. a, b... médias seguidas de mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

O óleo das sementes de laranjas da variedade Natal foi o que apresentou maior quantidade de fitosteróis totais (133,40 mg/100 g), seguido do óleo das sementes da variedade Valência (129,96 mg/100 g), Pera-rio (129,47 mg/100 g) e Hamlim (128,85 mg/100 g).

Ao estudar óleos de sementes de bittermelon, kalahari melon, Kenaf, abóboras e roselle, Nyam et al. (2009) encontraram quantidades de fitosteróis de

464,30, 641,69, 367,56, 274 e 757,56 mg/100 g, respectivamente. Nehdi et al. (2010) ao estudar óleos de sementes de *Phoenix canariensis* relataram quantidades de fitosteróis de 336,07 mg/100 g. Levando em consideração a porcentagem de fitosteróis no óleo de palma (270-800 mg/kg), os óleos das sementes de laranjas possuem menores quantidades de fitosteróis (CODEX ALIMENTARIUM COMMISSION, 2009).

Arena et al. (2007) obtiveram 10,04 mg/100 g de fitosteróis para o óleo das sementes de pistache. Já Cheikh-Rouhou et al. (2008) encontraram quantidades de fitosteróis, para óleos de sementes de *Nigella sativa* e *Pinus halepensis*, de 28,1 e 73,5 mg/100 g, valores estes inferiores aos óleos das sementes de laranja.

As análises de variância para a quantidade de α -tocoferol dos óleos das sementes de laranjas, variedades Hamlin, Natal, Pera-río e Valência estão apresentadas no Apêndice 6. Como observado, o teste F foi significativo ($p < 0,01$) e os resultados se encontram na Tabela 10.

Somente o α -tocoferol foi detectado nos óleos de sementes de laranjas de todas as variedades, variando de 134,07 a 137,43 mg/kg.

Os óleos das sementes de laranjas apresentaram maiores quantidades de tocoferóis do que o óleo de babaçu (60-130 mg/kg), quantidades semelhantes a estearina de palma (100-700 mg/kg) e menores teores em relação ao óleo de soja (600-3370 mg/kg) (CODEX ALIMENTARIUM COMMISSION, 2009).

Malacrida (2009) encontrou para óleo de sementes de laranja, extraído por solvente, quantidades de α -tocoferol de 300,19 mg/kg. Esta diferença pode ser devido ao processo de extração. Anwar et al. (2008) determinaram a composição de tocoferóis em óleos extraídos de sementes de espécies cítricas (*C. paradisi*, *C. sinensis*, *C. reticulata*) e também obtiveram como tocoferol principal o α -tocoferol com 380, 220 e 557,82 mg/kg, respectivamente.

Devido ao α -tocoferol apresentar maior atividade biológica como vitamina E do que os outros isômeros, os óleos analisados podem apresentar atividade vitamínica.

Usualmente elevadas quantidades de tocoferóis estão relacionadas com os conteúdos de ácidos graxos poli-insaturados (TUBEROSO et al., 2007). Neste estudo obteve-se para os óleos de sementes de laranjas, uma correlação significativa ($r = 0,87$) entre as quantidades de ácido linoleico e de α -tocoferol, o que

indica a presença de elevadas quantidades de tocoferóis nos óleos mais insaturados. Kamal-Eldin e Anderson (1997) realizaram um estudo de correlação entre a quantidade de tocoferóis e a composição de ácidos graxos de amostras de óleos vegetais. Os resultados demonstraram uma correlação positiva entre o ácido linoleico e o α -tocoferol.

Tabela 10. Quantidade de α -tocoferol nos óleos das sementes de laranjas.

Variedades	α-tocoferol (mg/kg)
Hamlin	135,50 \pm 0,29 ^b
Natal	134,07 \pm 0,21 ^c
Pera-rio	137,43 \pm 0,16 ^a
Valência	135,63 \pm 0,49 ^b

Os resultados representam a média \pm desvio padrão das análises realizadas em triplicata. a, b... médias seguidas de mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

As análises de variância para os dados da composição de carotenoides totais dos óleos das sementes de laranja, variedades Hamlin, Natal, Pera-rio e Valência estão apresentadas no Apêndice 6. Como observado, o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para os teores de carotenoides totais, cujas médias se encontram na Tabela 11.

Tabela 11. Carotenoides totais dos óleos das sementes de laranjas.

Variedades	Carotenoides totais (μg de β-caroteno/g)
Hamlin	11,64 \pm 0,54 ^c
Natal	18,47 \pm 0,78 ^b
Pera-rio	26,69 \pm 0,27 ^a
Valência	19,24 \pm 0,93 ^b

Os resultados representam a média \pm desvio padrão das análises realizadas em triplicata. a, b... médias seguidas de mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

O óleo das sementes de laranja Hamlin apresentou a menor quantidade de carotenoides totais (11,64 μ g de β -caroteno/g) e o óleo de laranja Pera-rio obteve

maior quantidade, 26,69 μg de β -caroteno/g. Observa-se, na Tabela 11, que os óleos das sementes de laranjas das variedades Natal e Valência não diferiram significativamente pelo teste de Tukey ($p > 0,05$), com valores de 18,47 e 19,24 μg de β -caroteno/g, respectivamente.

Lima et al. (2007) analisaram a amêndoa de pequi e obtiveram teor de carotenoides totais de 2,95 $\mu\text{g/g}$. Parry et al. (2005) avaliaram os óleos das sementes de framboesa e mirtilo, e encontraram teores de carotenoides totais de 7,07 e 10,72 $\mu\text{g/g}$, respectivamente. O óleo de germe de milho apresentou conteúdo de carotenoides totais de 5 $\mu\text{g/g}$ (MOREAU; JOHNSTON; HICKS, 2007). Os valores citados acima são inferiores aos apresentados pelos óleos das sementes de laranjas do presente trabalho.

Xu et al. (2008) encontraram conteúdos de carotenoides totais de 0,08, 2,92 e 0,72 mg de β -caroteno/mL em sucos de limão, poncã e laranja Hamlin, respectivamente.

As análises de variância para os dados de compostos fenólicos totais dos óleos das sementes de laranjas, variedades Hamlin, Natal, Pera-rio e Valência estão apresentadas no Apêndice 7. Como observado, o teste F foi significativo ($p < 0,01$), cujos resultados se encontram na Tabela 12.

Tabela 12. Compostos fenólicos totais dos óleos das sementes de laranjas.

Variedades	Compostos fenólicos totais (mg EAG/g)
Hamlin	3,79 \pm 0,03 ^d
Natal	4,80 \pm 0,01 ^b
Pera-rio	4,91 \pm 0,01 ^a
Valência	4,21 \pm 0,04 ^c

Os resultados representam a média \pm desvio padrão das análises realizadas em triplicata. a, b... médias seguidas de mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Todos os óleos mostraram importantes teores de compostos fenólicos totais, estando a maior quantidade presente no das sementes da laranja Pera-rio com 4,91 mg EAG/g, seguido da Natal, Valência e Hamlin com 4,80 , 4,21 e 3,79 mg EAG/g, respectivamente.

Parry et al. (2005) estudaram as propriedades antioxidantes dos óleos prensados a frio de algumas sementes de frutos. O teor de compostos fenólicos totais desses óleos foi determinado utilizando-se o reagente Folin-Ciocalteu e os resultados foram expressos como mg de equivalentes de ácido gálico por grama de óleo (mg EAG/g). De acordo com os resultados, os óleos das sementes de mirtilo, framboesa e amora obtiveram teores de compostos fenólicos totais de 1,73, 1,49 e 1,84 mg EAG/g, respectivamente. Os teores de compostos fenólicos do óleos das sementes de laranjas deste estudo foram maiores do que os óleos analisados no estudo citado.

Ao analisar sucos de limão, poncã e laranja Hamlin, Xu et al. (2008) encontraram teores de compostos fenólicos totais de 751,82, 830,32 e 1499,71 mg EAG/L, respectivamente.

Em óleos de soja, girassol, milho, canola e arroz, extraídos a frio, as quantidades encontradas de compostos fenólicos totais foram de 126 a 148 mg/g, em equivalentes de ácido cafeico (SIGER; NOGALA-KALUCKA; LAMPART-SZCZAPA, 2008) e em azeite de oliva de 158 a 395 mg/kg, em equivalentes de ácido gálico (NAKBI et al., 2010).

As análises de variância para os dados de atividade antioxidante dos óleos das sementes de laranjas, variedades Hamlin, Natal, Pera-rio e Valência estão apresentadas no Apêndice 7. Como observado, o teste F foi significativo ($p < 0,01$), cujos resultados se encontram na Tabela 13.

Tabela 13. Atividade antioxidante, EC_{50} e eficiência antirradical dos óleos das sementes de laranjas.

Variedades	Atividade antioxidante (%)	EC_{50} (g óleo/g DPPH')	Eficiência antirradical ($\times 10^{-2}$)
Hamlin	58,91 \pm 0,67 ^c	37,19	2,69
Natal	56,01 \pm 0,48 ^d	37,25	2,68
Pera-rio	70,17 \pm 0,42 ^a	35,08	2,79
Valência	59,86 \pm 0,95 ^b	38,31	2,61

Os resultados representam a média \pm desvio padrão das análises realizadas em triplicata. a, b... médias seguidas de mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). EC_{50} é definido como a concentração suficiente para obter 50% do efeito máximo estimado em 100%.

Observa-se na Tabela 13 que todos os óleos das sementes de laranja demonstraram atividade sequestradora do radical DPPH[•]. No entanto, o óleo das sementes de laranja da variedade Pera-rio foi o mais efetivo, com valor de 70,17% de atividade antioxidante. Os demais óleos apresentaram atividade antioxidante de 59,86, 58,91 e 56,01%, para as variedades Valência, Natal e Hamlin, respectivamente.

A quantidade de óleo necessária para diminuir a concentração inicial de DPPH[•] em 50% (EC₅₀) variou de 35,08 a 38,31 g óleo/g DPPH[•].

Os óleos de sementes de laranja da variedade Pera-rio apresentou maior valor para a eficiência antirradical (2,79), calculada a partir do valor de EC₅₀. Os demais óleos estudados obtiveram valores próximos, ou seja, 2,61, 2,68 e 2,69, para as variedades Valência, Natal e Hamlin, respectivamente.

A atividade antioxidante correlacionou-se significativamente com a quantidade de tocoferóis totais ($r = 0,81$), indicando que óleos com maiores concentrações de tocoferóis apresentaram maiores atividades sequestradora de radicais.

6. Conclusões

As sementes de laranjas das variedades Hamlin, Natal, Pera-rio e Valência apresentaram semelhanças em sua composição centesimal, constituindo fontes significativas de lipídios, especialmente as sementes da laranja Pera-rio. O alto teor de fibras indica que as sementes de laranjas têm potencial para serem empregadas na formulação e enriquecimento de alimentos.

As propriedades físico-químicas dos óleos extraídos das sementes de laranja são comparáveis com óleo de boa qualidade, devido ao processo de extração a frio, sendo assegurada pelos baixos valores dos índices de acidez e peróxidos. Os índices de refração e iodo demonstraram que os óleos de sementes de laranjas são mais insaturados que saturados. Em relação à quantidade de matéria insaponificável, destaca-se o óleo das sementes de laranja Valência, deduzindo-se que contém elevadas concentrações de substâncias naturalmente presentes, como esteróis, tocoferóis, pigmentos e hidrocarbonetos. O óleo de sementes de laranja Valência apresentou maior estabilidade oxidativa, sendo o mais indicado para processos térmicos.

Com relação à composição em ácidos graxos, os ácidos palmítico, oleico e linoleico foram os ácidos graxos majoritários detectados nos óleos analisados. A quantidade encontrada de ácido α -linolênico nos óleos de sementes de laranja são comparáveis a alguns óleos comerciais.

Todos os óleos analisados no presente estudo apresentaram quantidades consideráveis de compostos bioativos, fitosteróis, tocoferóis, carotenoides e compostos fenólicos, podendo ser boas fontes desses compostos.

Os óleos analisados demonstraram capacidade para sequestrar radicais livres. A eficiência antirradical dos óleos analisados seguiu a ordem decrescente: Pera-rio > Hamlin > Natal > Valência.

Analisando a composição e as propriedades bioativas dos óleos das sementes de laranjas, é possível a utilização destes óleos na indústria alimentícia. Tal fato pode agregar valor aos resíduos do processamento de laranja, aumentando as fontes viáveis de obtenção de óleos vegetais.

7. Referências bibliográficas

AJEWOLE, K.; ADEYEYE, A. Characterization of Nigerian citrus seed oil. **Food Chemistry**, London, v. 47, n. 1, p. 77-78, 1993.

AKPATA, M. I.; AKUBOR, P. I. Chemical composition and selected functional properties of sweet orange (*Citrus sinensis*) seed flour. **Plant Foods Human Nutrition**, Dordrecht, v. 54, n. 4, p. 353-362, 1999.

ALQUEZAR, B.; RODRIGO, M. J.; ZACARÍAS, L. Regulation of carotenoid biosynthesis during fruit maturation in the red-fleshed orange mutant cara cara. **Phytochemistry**, Oxford, v. 69, n.10, p. 1997-2007, 2008.

ANJO, D. F. C. Alimentos funcionais em angiologia e cirurgia vascular. **Jornal Vascular Brasileiro**, Porto Alegre, v. 3, n. 2, p. 145-154, 2004.

ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 19, n. 2, p. 353-380, 2001.

ANWAR, F. et al. Physico-chemical characteristics of *citrus* seeds and seed oils from Pakistan. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 85, n. 4, p. 321-330, 2008.

AOAC. **Official and Tentative Methods of the AOAC International**. Maryland, 2005.

AOCS. **Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists Society: including additions and revisions**. 3. ed. Champaign, 2009.

ARENA, E. et al. Distribution of fatty acids and phytosterols as a criterion to discriminate geographic origin of pistachio seeds. **Food Chemistry**, London, v. 104, n. 1, p. 403-408, 2007.

ATHAYDE-FILHO, P. F. et al. Estudos de sementes não-convencionais para obtenção de biodiesel – caracterização do biodiesel de melão (*Cucumis melo* L.). In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 1., 2006, Brasília, DF. **Anais...** Brasília, DF, 2006. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/producao/Estudos%20de%20Semetes24.pdf>>. Acesso em: 22 abr. 2010.

BAMPIDIS, V. A.; ROBINSON, P. H. Citrus by-products as ruminant feeds: a review. **Animal Feed and Science and Technology**, Amsterdam, v. 39, n. 3, p. 175-217, 2006.

BANNI, S. et al. Detection of conjugated diene isomers of linoleic acid in liver lipids of rats fed a choline-devoid diet indicates that the diet does not cause lipoperoxidation. **Journal of Nutrition Biochemistry**, Woburn, v. 6, n. 5, p. 281-289, 1995.

BANZATTO, D. A.; KRONKA, S. N. **Experimentação agrícola**. Jaboticabal: FUNEP, 2006.

BARBOSA, M. Z. B.; NOGUEIRA-JÚNIOR, S.; FREITAS, S. M. Agricultura de alimentos x de energia: impacto nas cotações internacionais. **Análises e Indicadores do Agronegócio**, São Paulo, v. 3, n. 1, p. 1-5, 2008.

BORGES, S. V. et al. Chemical composition of umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam) seeds. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 49-52, 2007.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lebensmittel Wissenschaft Technologie**, London, v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995.

BRUFAU, G.; CANELA, M. A.; RAFECAS, M. Phytosterols: physiologic and metabolic aspects related to cholesterol-lowering properties. **Nutrition Research**, Chair, v. 28, n. 4, p. 217-225, 2008.

CARVALHO, P. G. B. et al. Hortaliças como alimentos funcionais. **Horticultura Brasileira**, Brasília, DF, v. 24, n. 4, p. 397-404, 2006.

CASTELO-BRANCO, V. N.; TORRES, A. G. Capacidade antioxidante total de óleos vegetais comestíveis: determinantes químicos e sua relação com a qualidade dos óleos. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 24, n.1, p. 173-187, 2011.

CHEIKH-ROUHOU, S. et al. Sterol composition of black cumin (*Nigella sativa* L.) and Aleppo pine (*Pinus halepensis* Mill.) seed oils. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 21, n. 2, p. 162-168, 2008.

CODEX ALIMENTARIUM COMMISSION. **Codex Stan 210-1999**: codex standard for named vegetable oils. Rome, 2009.

COSTA, N. M. B.; ROSA, C. O. B. **Alimentos funcionais**: benefícios para a saúde. Viçosa: Varela, 2008.

DAMIANI, C. et al. Análise física, sensorial e microbiológica de geléias de manga formuladas com diferentes níveis de cascas em substituição à polpa. **Revista Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 5, p. 1418-1423, 2008.

DANDEKAR, D. V.; JAYAPRAKASHA, G. K.; PATIL, B. S. Hydrotropic extraction of bioactive limonin from sour orange (*Citrus aurantium* L.) seeds. **Food Chemistry**, London, v. 109, n. 3, p. 515-520, 2008.

DAS, U. N. Essential fatty acids: biochemistry, physiology and pathology. **Biotechnology Journal**, Weinheim, v. 1, n. 4, p. 420-439, 2006.

DEL RÉ, P. V. **Comportamento de óleos vegetais em frituras descontínuas de produtos pré-fritos congelados**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 121 f., 2003.

DEMAJORIVIC, J. Da política tradicional de tratamento do lixo à política de gestão de resíduos sólidos: as novas prioridades. **Revista de Administração de Empresas**, São Paulo, v. 35, n. 3, p. 88-93, 1995.

DUCHATEAU, G. S. M. J. E. et al. Fast and accurate method for total 4-desmethyl sterol content in spreads, fat-blends, and raw materials. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 79, n. 4, p. 273-278, 2002.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Aproveitamento de subprodutos de frutas**. Disponível em: <www.cpafrro.embrapa.br>. Acesso em: 10 ago. 2010.

FADAVI, A.; BARZEGAR, M.; AZIZI, M. H. Determination of fatty acids and total lipid content in oilseed of 25 pomegranates varieties grown in Iran. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 19, n. 6, p. 676-680, 2006.

FAGUNDES, R. L. M.; COSTA, Y. R. Uso de alimentos funcionais na alimentação. **Higiene Alimentar**, São Paulo, v. 17, n. 108, p. 42-48, 2003.

FALLER, A. L. K.; FIALHO, E. Disponibilidade de polifenóis em frutas e hortaliças consumidas no Brasil. **Revista Saúde Pública**, São Paulo, v. 43, n. 2, p. 211-218, 2009.

FERRARI, R. A.; COLUSSI, F.; AYUB, R. A. Caracterização de subprodutos da industrialização do maracujá - aproveitamento das sementes. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 26, n. 1, p. 101-102, 2004.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **FAOSTAT 2007**. Disponível em: <<http://faostat.fao.org>>. Acesso em: 18 ago. 2010.

GIRAL, P.; MOULIN, P. Les phytostérols: quelle utilisation en Clinique pour abaisser le LDL-cholestérol?. **Médecine des Maladies Métaboliques**, Paris, v. 2, n. 4, p. 373-377, 2008.

GODIM, J. A. M. et al. Composição centesimal e de minerais em cascas de frutas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 4, p. 825-827, 2005.

GOMES, F. S. Carotenoides: uma possível proteção contra o desenvolvimento de câncer. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 20, n. 5, p. 537-548, 2007.

GONDIM, T. M. S., RTZINGER, R., CUNHA, A. P. S. Seleção e caracterização de laranjeiras-doces (*Citrus sinensis* (L.) osbeck) no estado do acre. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 23, n. 2, p. 451-454, 2001.

GORINSTEIN, S. et al. Characterization of antioxidant compounds in jaffa sweeties and white grapefruits. **Food Chemistry**, London, v. 84, n. 3, p. 503-510, 2004.

GUIMARÃES, R. et al. Targeting excessive free radicals with peels and juices of citrus fruits: grapefruit, lemon, lime and orange. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 47, n.10, 2009.

HADORN, H.; ZURCHER, K. Zur bestimmung der oxydationsstabilitat von olen und fetten. **Deutsche Lebensmittel Rundschau**, Stuttgart, v. 70, n. 2, p. 57-65, 1974.

HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; MONTES-MORÁN, M. A.; ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P. Study of the thermal degradation of citrus seeds. **Biomass and Bioenergy**, Boulder, v. 33, n. 9, p. 1295-1299, 2009.

HOLSER, R. A. Seed conditioning and meadowfoam press oil quality. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 17, n. 1, p. 23-26, 2003.

HOVENKAMP, E. et al. Biological effects of oxidized phytosterols: a review of the current knowledge. **Progress in Lipid Research**, Oxford ,v. 47, n. 1, p. 37-39, 2008.

INSTITUTE OF MEDICINE (IOM). Vitamin E. **Dietary references intakes for vitamin C, vitamin E, selenium and carotenoids**. Washington: National Academy Press, 2000. p. 186-283.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 3. ed. São Paulo: IMESP, 2005. (Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz, 1).

IXTAINA, V. Y. et al. Characterization of chia seed oils obtained by pressing and solvent extraxtion. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 24, n. 2, p. 166-174, 2011.

JAYAPRAKASHA, G. K.; GIRENNAVAR, B.; PATIL, B. S. Antioxidant capacity of pummelo and navel oranges: extraction efficiency of solvents in sequence. **LWT - Food Science and Technology**, Zuriqeu, v. 41, n. 3, p. 376-384, 2008.

JAYAPRAKASHA, G. K.; PATIL, B. S. In vitro evaluation of the antioxidante activities in fruit extracts from citron and blood orange. **Food Chemistry**, London, v. 101, n. 4, p. 410-418, 2007.

JORGE, N. **Química e tecnologia de óleos vegetais**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2009.

JORGE, N.; MALACRIDA, C. R. **Efeitos dos ácidos graxos na saúde humana**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2008, 64 p.

JUN-HUAN, H.; YUE-XIN, Y.; MEI-YUAN, F. Contents of phytosterols in vegetables and fruits commonly consumed in China. **Biomedical and environmental sciences**, Beijing, v. 21, n. 6, p. 449-453, 2008.

KAIJSER, A.; DUTTA, P.; SAVAGE, G. Oxidative stability and lipid composition of macadamia nuts grown in New Zealand. **Food Chemistry**, London, v. 71, n. 1, p. 67-70, 2000.

KALANTZAKIS, G. et al. Stability and radical-scavenging activity of heated olive oil and other vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 108, n. 4, p. 329-335, 2006.

KAMAL-ELDIN, A.; ANDERSON, R. A multivariate study of the correlation between tocopherol content and fatty acid composition in vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chigaco, v. 74, n. 4, p. 375-380, 1997.

KOBORI, C. N.; JORGE, N. Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais. **Ciências e Agrotecnologia**, Lavras, v. 29, n. 5, p. 1008-1014, 2005.

KOLLER, O. C. **Citricultura**: 1. Laranja: Tecnologia de produção, pós-colheita, industrialização e comercialização. Porto Alegre: Cinco Continentes, 2006.

LADANIYA, M. S. Commercial fresh citrus cultivars and producing countries. In: **Citrus Fruit: Biology, Technology and Evaluation**. Índia: Academic Press, p. 13 - 63, 2008a.

LADANIYA, M. S. Fruit biochemist. In: **Citrus Fruit: Biology, Technology and Evaluation**. Índia: Academic Press, p. 125-190, 2008b.

LAJOLO, F. M. Um olho no prato outro no futuro. **Jornal da Unicamp**, Campinas, v. 20, n. 237, p. 3-4, 2003.

LAUFENBERG, G. et al. Transformation of vegetable waste into added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations. **Bioresource Technology**, Essex, v. 87, n. 2, p.167-198, 2003.

LAZOS, E. S.; SERVOS, D. C. Nutritional and chemical characteristic of orange seed oil. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 39, n. 4-5, p. 232-234, 1988.

LIMA, A. et al. Composição química e compostos bioativos presentes na polpa e amêndoa do pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 29, n. 3, p. 695-698, 2007.

LIMA, A. S.; MARCELLINI, P. S. Food from agroindustrial residues. In: CARIOCA, J. O. B.; MARX, F.; JONAS, R. (Ed.). **Perceptions on food and nutrition**. Fortaleza: Expressão Gráfica e Editora, 2006. cap.10, p. 229-310.

LIU, R. H. Whole grain phytochemicals and health. **Journal of Cereal Science**, London, v. 46, n. 3, p. 207-219, 2007.

LONDOÑO-LONDOÑO J. et al. Clean recovery of antioxidant flavonoids from citrus pell: optimizing an aqueous ultrasound-assisted extraction method. **Food Chemistry**, London, v. 95, n. 4, p. 1-7, 2010.

MACIEL, D. C. G. et al. Produção de sabonete translúcido utilizando óleos das sementes de mamão hawai (*Carica papaya*) como matéria-prima saponificável. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, Ponta Grossa, v. 4, n. 1, p. 72-79, 2010.

MALACRIDA, C. R. **Caracterização de óleos extraídos de sementes de frutas: composição de ácidos graxos, tocoferóis e carotenoides**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 105 f., 2009.

MALACRIDA, C. R. et al. Composição química e potencial antioxidante de extratos de sementes de melão amarelo em óleo de soja. **Revista Ciência Agronômica**, Ceará, v. 38, n. 4, p. 372-376, 2007.

MARTÍNEZ, M. L.; MATTEA, M. A.; MAESTRI, D. M. Pressing and supercritical carbon dioxide extraction of walnut oil. **Journal of Food Engineering**, Amsterdam, v. 88, n. 3, p. 399-404, 2008.

MASSON, L. et al. New sources of oilseeds from Latin American native fruits. **Natural Product Communications**, Westerville, v. 3, n. 3, p. 357-362, 2008.

MELÉNDEZ-MARTÍNEZ, A. J.; VICARIO, I. M.; HEREDIA, F. J. Review: analysis of carotenoids in orange juice. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 20, n. 7, p. 638-649, 2007.

MELO, E. A.; GUERRA, N. B. Ação antioxidante de compostos fenólicos naturalmente presentes em alimentos. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 36, n. 1, p. 1-11, 2002.

MENDONÇA, L. M. V. L. et al. Caracterização da composição química e do rendimento dos resíduos industriais do limão tahiti (*Citrus latifolia* Tanaka). **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 4, p. 870-874, 2006.

MENENDEZ, J. A. et al. Oleic acid, the main monounsaturated fatty acid of olive oil, suppresses Her-2/neu (erb B-2) expression and synergistically enhances the growth inhibitory effects of trastuzumab (Herceptin) in breast cancer cells with Her-2/neu oncogene amplification. **Annals of Oncology**, Oxford, v. 16, n. 3, p. 359-371, 2005.

MIN-SHENG, S.; YUAN-TAY, S.; PO-JUNG, C. Antioxidant activities of citrus herbal product extracts. **Food Chemistry**, London, v. 11, n. 4, p. 892-896, 2008.

MORAES, F. P.; COLLA, L. M. Alimentos funcionais e nutracêuticos: definições, legislações e benefícios à saúde. **Revista Eletrônica de Farmácia**, Goiânia, v. 3, n. 2, p. 109-122, 2006.

MORAES, T. M. et al. Effects of limonene and essential oil from *Citrus aurantium* on gastric mucosa: role of prostaglandins and gastric mucus secretion. **Chemico-Biological Interactions**, Santa Fé, v. 180, n. 3, p. 499-505, 2009.

MOREAU, R. A.; JOHNSTON, D. B.; HICKS, K. B. A comparison on the levels of lutein and zeaxanthin in corn germ oil, corn fiber and corn kernel oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 84, n. 11, p. 1039-1044, 2007.

MOUFIDA, S.; MARZOUK, B. Biochemical characterization of blood orange, sweet orange, lemon, bergamot and bitter orange. **Phytochemistry**, Oxford, v. 62, n. 8, p. 1283-1289, 2002.

NAGY, S.; SHAW, P. E.; VELDHUS, M. K. **Citrus science and technology**. Westport: Avi, 1977.

NAKBI, A. et al. Evaluation of antioxidant activities of phenolic compounds from two extra virgin olive oils. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 23, n. 7, p. 711-715, 2010.

NEHDI, I. et al. Characteristics and chemical composition of date palm (*Phoenix canariensis*) seeds and seed oil. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 32, n. 3, p. 360-365, 2010.

NEVES, M. F. et al. **O retrato da citricultura brasileira**. Ribeirão Preto: Markestrat, 2010.

NIU, L. Y. et al. Physicochemical characteristics of orange juice samples from seven cultivars. **Agricultural Sciences in China**, Hong Kong, v. 7, n. 1, p. 41-47, 2008.

NYAM, K. L. et al. Physicochemical properties and bioactive compounds of selected seed oils. **LWT - Food Science and Technology**, Zurique, v. 42, n. 8, p. 1396-1403, 2009.

OLIVEIRA, J. C. et al. Características microbiológicas do suco de laranja *in natura*. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 2, p. 241-245, 2006.

OLIVER, J.; PALOU, A. Chromatographic determination of carotenoids in foods. **Journal of Chromatographic A**, Amsterdam, v. 881, n. 1-2, p. 543-555, 2000.

ORGANIZACIÓN DE LAS NACIONES UNIDAS PARA LA AGRICULTURA Y LA ALIMENTACIÓN (FAO); ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD (OMS). **Grasas y aceites en la nutrición humana**. Consulta FAO/OMS de expertos. Roma: FAO/OMS, 1997. (Estudio FAO Alimentación y Nutrición, 57).

PARKER, T. D. et al. Fatty acid composition and oxidative stability of cold-pressed edible seed oils. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 68, n. 4, p. 1240-1243, 2003.

PARRY, J. et al. Fatty acid composition and antioxidant properties of cold-pressed marionberry, boysenberry, red raspberry, and blueberry seed oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 3, p. 566-573, 2005.

PATIL, B. S.; JAYAPRAKASHA, G. K.; MAHESH, P. Isolation, characterization and role of functional components in fruits and vegetables **American Society for Horticultural Science**, Austin, v. 27, n. 5, p. 142-146, 2004.

PIGHINELLI, A. L. M. T. et al. Otimização da prensagem a frio de grãos de amendoim em prensa contínua tipo expeller. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, p. 66-71, 2008. Suplemento.

PIMENTEL, C. V. M. B.; FRANCKI, V. M.; GOLLÜCKE, A. P. B. **Alimentos funcionais**: introdução às principais substâncias bioativas em alimentos. São Paulo: Livraria Varela, 2005.

POULOSE, S. M.; HARRIS, E. D.; PATIL, B. S. Citrus limonoids induce apoptosis in human neuroblastoma cells and have radical scavenging activity. **Journal of Nutrition**, Philadelphia, v. 135, n. 4, p. 870-877, 2005.

RAMADAN, M. F.; MOSERL, J. T. Oil cactus pear (*Opuntia ficus-indica* L.). **Food Chemistry**, London, v. 82, n. 3, p. 339-345, 2003.

REDA, S. Y. et al. Caracterização dos óleos das sementes de limão rosa (*Citrus limonia* Osbeck) e limão siciliano (*Citrus limon*), um resíduo agroindustrial. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 4, p. 672-676, 2005.

ROCHA, S. A. et al. Fibras e lipídios em alimentos vegetais oriundos do cultivo orgânico e convencional. **Revista Simbio-logias**, Botucatu, v. 1, n. 2, p. 1-9, 2008.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoids analysis in food**. Washington: ILSI Press, 1999.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M.; AMAYA-FARFAN, J. **Fontes de carotenoides**: tabela brasileira de composição de carotenoides em alimentos. 1. ed. Brasília: Ministério de Meio Ambiente/Secretaria de Biodiversidade e Florestas, 2008, 99p.

ROMERO, F.; DOBLADO, J.; COTA, J. Characterization of bitter orange (*Citrus aurantium* L.) seed oil. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 39, n. 6, p. 353-358, 1988.

SAHENA, F. et al. Application of supercritical CO₂ in lipid extraction - a review. **Journal of Food Engineering**, Amsterdam, v. 95, n. 2, p. 240-253, 2009.

SALDEEN, K.; SALDEEN, T. Importance of tocopherols beyond α -tocopherol: evidence from animal and human studies. **Nutrition Research**, Chair, v. 25, n. 10, p. 877-889, 2005.

SALOUA, F.; EDDINE, N. I.; HEDI, Z. Chemical composition and profile characteristics of Osage orange *Maclura pomifera* (Rafin.) Schneider seed and seed oil. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 29, n. 1, p. 1-8, 2009.

SANDERS, T. A. B. Dietary fat-weighting up the pros and cons. **Nutrition & Food Science**, London, v. 94, n. 5, p. 9-13, 1994.

SCHIEBER, A.; STINTZING, F. C.; CARLE, R. Byproducts of plant food processing as a source of functional compounds: recent developments. **Trends in Food Science and Technology**, Oxford, v. 12, n. 11, p. 401-413, 2001.

SCHMIDT, S.; POKORNÝ, J. Potential application of oil seeds as sources of antioxidants for food lipids - a review. **Czech Journal of Food Science**, Prague, v. 23, n. 3, p. 93-102, 2005.

SENTANIN, M. A.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. R. Teores de carotenoides em mamão e pêsego determinados por cromatografia líquida de alta eficiência. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 1, p. 13-19, 2007.

SHINTO, L. et al. Omega-3 fatty acid supplementation decreases matrix metalloproteinase-9 production in relapsing-remitting multiple sclerosis. **Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids**, Oxford, v. 80, n. 3, p. 131-136, 2009.

SIGER, A.; NOGALA-KALUCKA, M.; LAMPART-SZCZAPA, E. The content and antioxidant activity of phenolic compounds in cold-pressed plant oils. **Journal of Food Lipids**, Trumbull, v.15, n.2, p. 137-149, 2008.

SINGH, K. K. et al. Influence of moisture content and cooking on screw pressing of crambe seed. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 79, n. 2, p. 165-170, 2002.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic and phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 16, p. 144-158, 1965.

SOUSA, C. M. M. et al. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 351-355, 2007.

SOUZA, D. F. S. et al. Estabilidade oxidativa dos oleos de macadamia e de pistache. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 25, n. 1, p. 141-156, 2007.

TANDY, D. Oilseed extraction. In: TANDY, D. **Introduction to facts and oils technology**. Illinois: American Oil Chemists' Society, 1991.

TAZIMA, Z. H. et al. Comportamento de clones de laranja valência na região norte do Paraná. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 30, n. 4, p. 970-974, 2008.

TAZIMA, Z. H. et al. Produção e qualidade de frutos de cultivares de laranja-doce no norte do Paraná. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 31, n. 2, p. 474-479, 2009.

TRIPOLI, E. et al. *Citrus* flavonoids: molecular structure, biological activity and nutritional properties: a review. **Food Chemistry**, London, v. 104, n. 2, p. 466-479, 2007.

TUBEROSO, C. I. G. et al. Determination of antioxidant compounds and antioxidant activity in commercial oilseeds for food use. **Food Chemistry**, London, v. 103, n. 4, p. 1494-1501, 2007.

TURATTI, J. M.; GOMES, R. A. R.; ATHIÉ, I. **Lipídeos**: aspectos funcionais e novas tendências. Campinas: ITAL, 2002.

UNEJO, M.; MARÓSTICA-JUNIOR, M. R.; PASTORE, G. M. Carotenoides: propriedades, aplicações e biotransformação para formação de compostos de aroma. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 616-622, 2007.

VAN DE MARK, M. R.; SANDEFUR, K. Vegetable oils in paint and coatings. In: ERHAN, S. Z. **Industrial uses of vegetable oils**. Champaign: AOCS Press, 2009. p. 143-162.

VOGNILD, E. et al. Effects of dietary marine oils and olive oil on fatty acid composition, platelet membrane fluidity, platelet responses, and serum lipids in healthy humans. **Lipids**, Chicago, v. 33, n. 4, p. 427-436, 1998.

WAHEED, A. et al. Fatty acid composition of neutral lipid: classes of citrus seed oil. **Journal of Saudi Chemical Society**, Saudi Arabia, v. 13, n. 3, p. 269-272, 2009.

XU, G. et al. Juice components and antioxidant capacity of *citrus* varieties cultivated in China. **Food Chemistry**, London, v. 106, n. 2, p. 545-551, 2008.

YU, J. et al. Antioxidant activity of citrus limonoids, flavonoids, and coumarins. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, Chicago, v. 53, n. 9, p. 2009-2014, 2005.

Apêndices

Apêndice 1. Análises de variância para umidade, proteínas, cinzas e lipídios.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados médios				
		Umidade	Lipídios	Proteínas	Cinzas	Fibra alimentar
Tratamentos	3	16,2285**	9,4561**	5,4535**	0,0093**	6,4758**
Resíduo	8	0,0048	0,117	0,1344	0,0020	0,0032
Desvio Padrão		0,0695	0,3421	0,3665	0,0442	0,1536
Coef. de Variação (%)		1,05	0,86	2,82	1,55	0,93

**teste significativo ($p < 0,01$).

72

Apêndice 2. Análises de variância para ácidos graxos livres (AGL), índice de acidez (IA), índice de peróxidos (IP), índice de iodo (II), índice de refração (IR) e estabilidade oxidativa (EO).

Causas de Variação	G.L.	Quadrados médios							
		AGL	IA	IP	IR	II	IS	MI	EO
Tratamentos	3	0,0000**	0,0002**	0,3897**	0,0000**	287,3475**	47,4171**	13,3715**	13,7847**
Resíduo	8	0,0000	0,0000	0,0027	0,0000	2,2281	0,2163	0,0055	0,0634
Desvio Padrão		0,0225	0,0450	0,0520	0,0001	1,4927	0,4651	0,0742	0,2518
Coef. de Variação (%)		8,22	8,22	6,40	0,01	1,36	0,25	3,35	1,96

**teste significativo ($p < 0,01$).

Apêndice 3. Análises de variância para o perfil de ácidos graxos.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados médios										
		C14:0	C16:0	C16:1	C17:0	C17:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C22:0
Tratamentos	3	0,0013 ^{ns}	174,682 ^{**}	0,0744 ^{**}	0,0024 ^{ns}	0,037 ^{**}	5,0038 ^{**}	12,665 ^{**}	47,7615 ^{**}	0,1436 ^{**}	0,0576 ^{**}	0,0003 [*]
Resíduo	8	0,0004	0,1103	0,0001	0,0009	0,0002	0,0194	0,0078	0,0551	0,0002	0,0002	0,0000
Desvio Padrão		0,0196	0,3321	0,0096	0,0300	8,61	0,1394	0,0881	0,2348	0,0122	0,0138	0,0065
Coef. de Variação (%)		1,68	1,00	1,53	1,48	0,01	1,43	0,33	0,91	0,48	1,81	3,59

ns - não significativo. *teste significativo (p < 0,05). **teste significativo (p < 0,01). C14:0 Mirístico, C16:0 Palmítico, C16:1 Palmitoleico, C17:0 Heptadecanóico, C17:1 Cis-10-heptadecenóico, C18:0 Esteárico, C18:1 Oleico, C18:2 Linoleico, C18:3 α -Linolênico, C20:0 Araquídico, C22:0 Behênico.

Apêndice 4. Análises de variância para ácidos graxos saturados (AGS), monoinsaturados (AGM), poli-insaturados (AGP) e insaturados (AGI).

Causas de Variação	G.L.	Quadrados médios			
		AGS	AGM	AGP	AGI
Tratamentos	3	112,2973**	14,8453**	51,0538**	34,0378**
Resíduo	8	0,0792	0,0087	0,0592	0,0252
Desvio Padrão		0,2815	0,0935	0,2433	0,1283
Coef. de Variação (%)		0,64	0,34	0,85	0,53

**teste significativo ($p < 0,01$).

Apêndice 5. Análises de variância para fitosteróis dos óleos das sementes de laranja.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados médios		
		Colesterol	Campesterol	β -sitosterol
Tratamentos	3	2,1356**	2,6696**	1,8386**
Resíduo	8	0,0003	0,0005	0,0011
Desvio Padrão		0,0149	0,0218	0,0325
Coef. de Variação (%)		0,19	0,29	0,03

**teste significativo ($p < 0,01$).

Apêndice 6. Análises de variância para α -tocoferol e carotenoides totais (CT) dos óleos das sementes de laranja.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados médios	
		α -tocoferol	CT
Tratamentos	3	6,8208**	113,5563**
Resíduo	8	7,3358	0,1040
Desvio Padrão		2,7085	0,3225
Coef. de Variação (%)		2,00	1,70

**teste significativo ($p < 0,01$).

Apêndice 7. Análises de variância para compostos fenólicos totais (CFT) e atividade antioxidante (AA) dos óleos das sementes de laranja.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados médios	
		CFT	AA
Tratamentos	3	0,8285**	153,0615**
Resíduo	8	0,0013	0,7762
Desvio Padrão		0,0365	0,8810
Coef. de Variação (%)		0,28	1,46

**teste significativo ($p < 0,01$).